

Rec'd PGT/PTO 11 MAR 2005
PCT/JP03/11131
REC'D 19 SEP 2003
PCT 01.09.03

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-267798
[ST. 10/C]: [JP2002-267798]

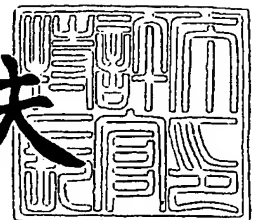
出 願 人
Applicant(s): 和光純薬工業株式会社
科学技術振興事業団

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 明細書

【発明の名称】 パラジウム触媒組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋型有機高分子化合物とパラジウム触媒とからなり、当該触媒が当該架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物。

【請求項 2】 パラジウム触媒が、Pd(0)又はPd(II)塩である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 Pd(0)が、配位子を有さないものである請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 架橋型有機高分子化合物が、1) 架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー 1 種以上を重合又は共重合することにより得られるポリマー又はコポリマー、或いは1) 前記モノマー 1 種以上と2) 重合性二重結合を有するモノマー 1 種以上とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】 架橋型有機高分子化合物が、1) 架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー 2 種と、2) 重合性二重結合を有するモノマー 1 種とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体である請求項 4 に記載の組成物。

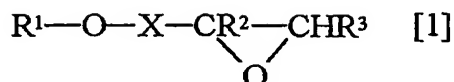
【請求項 6】 架橋性官能基が、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基である請求項 4 又は 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位の割合が、架橋型有機高分子化合物の架橋前のコポリマー全体の0.1～100%である請求項 4 又は 5 に記載の組成物。

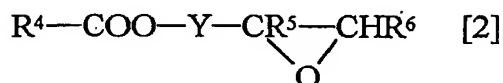
【請求項 8】 1) 架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーが、

(1) 下記一般式〔1〕又は〔2〕で示されるグリシジルエーテル又はグリシジレステルから選ばれた、架橋性官能基としてエポキシ基を含有するグリシジル化合物

【化1】

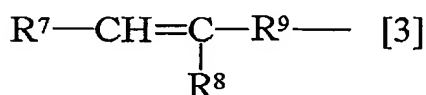


【化2】



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^5 及び R^6 は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 X 及び Y は夫々独立して炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^2 は R^3 或いは X の炭素原子と、 R^5 は R^6 或いは Y の炭素原子と夫々3～6員の環を形成していてもよい。 R^1 及び R^4 は夫々独立して下記一般式[3]

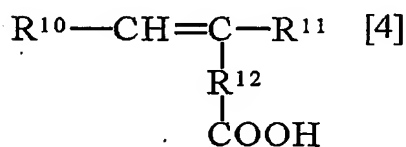
【化3】



[式中、 R^7 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^8 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^9 は結合手、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～9のアリーレン基、炭素数7～12のアリールアルキレン基又は炭素数7～15のアリーレンアルキレン基を表す。また、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。]で示される基を表す。)、

(2) 架橋性官能基としてカルボキシル基を含有する、下記一般式[4]で示されるモノマー

【化4】

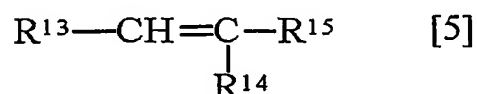


(式中、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{11} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12

のアラルキル基を表し、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、R¹²は結合手、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 6～9 のアリーレン基、炭素数 7～12 のアリールアルキレン基又は 7～15 のアリーレンアルキレン基を表す。）、

(3) 架橋性官能基としてヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基を含有する下記一般式 [5] で示されるモノマー

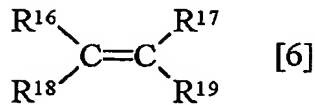
【化 5】



(式中、R¹³は水素原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を表し、R¹⁴はヒドロキシル基、アミノ基、カルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいてもよい炭素数 1～20 のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアリール基、カルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいてもよい炭素数 7～20 のヒドロキシアラルキル基又は炭素数 7～20 のヒドロキシアルキルアリール基、炭素数 2～6 のアシルオキシ基、炭素数 7～15 のアリールアシルオキシ基、炭素数 2～7 のイソシアネートアルキル基、炭素数 7～20 のイソシアネートアリール基、炭素数 8～20 のイソシアネートアラルキル基、炭素数 8～20 のイソシアネートアルキルアリール基、炭素数 2～7 のアミノアルキル基、炭素数 7～20 のアミノアリール基、炭素数 8～20 のアミノアラルキル基又は炭素数 8～20 のアミノアルキルアリール基を表し、上記したヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアルキルアリール基、アリールアシルオキシ基、イソシアネートアリール基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリール基、アミノアリール基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリール基に於ける芳香環は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を有していてもよい。R¹⁵は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～12 のアラルキル基を表し、これらアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。

)で示されるものであり、2)重合性二重結合を有するモノマーが、一般式〔6〕

【化6】



(式中、R¹⁶及びR¹⁷は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹⁹は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹⁸はカルボキシル基、ヒドロキシル基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数7～15のアリールアシルオキシ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基を表し、上記したアリールアシルオキシ基、アリール基及びアラルキル基に於ける芳香環は、更に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。)で示されるものである請求項4に記載の組成物。

【請求項9】架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーの1種が、一般式〔1〕で示されるグリシジルエーテルであり、もう1種が、架橋性官能基としてカルボキシル基を含有する一般式〔4〕で示されるモノマー又は、架橋性官能基としてヒドロキシル基を含有する一般式〔5〕で示されるモノマーである請求項8に記載の組成物。

【請求項10】一般式〔1〕、〔2〕、〔4〕及び〔5〕で示される架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー及び一般式〔6〕で示される重合性二重結合を有するモノマーの少なくとも一種以上が、芳香環を有するものである請求項8に記載の組成物。

【請求項11】一般式〔1〕、〔2〕、〔4〕及び〔5〕で示される架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー及び一般式〔6〕で示される重合性二重結合を有するモノマー全てが、芳香環を有するものである請求項8に記載の組成物。

【請求項12】一般式〔5〕で示される、架橋性官能基としてヒドロキシル基を含有するモノマーに於いて、R¹⁴が酸素原子を含んでいてもよい直鎖状の

炭素数 1～20 のヒドロキシアルキル基である、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 13】架橋型有機高分子化合物に於いて、重合性二重結合由来のアルキレン鎖と、重合性二重結合由来の別のアルキレン鎖との間に存在する架橋部分の最短原子数が、1～400 個である請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 14】架橋型有機高分子化合物が、(1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2) スチレン系モノマー及び(3) アクリル酸系モノマー又は 1 個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】架橋型有機高分子化合物に於ける(3)のモノマーが、1 個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものである請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 16】エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物がビニルベンジルグリシジルエーテル又はビニルフェニルグリシジルエーテルであり、スチレン系モノマーがスチレン又はメチルスチレンであり、アクリル酸系モノマーがアクリル酸又はメタクリル酸であり、1 個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーがテトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステル又はテトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテルである請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 17】架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを、当該直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を架橋反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物の製造方法。

【請求項 18】配位子がトリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン又はトリメチルホスフィンである請求項 16 に記載の製造方法。

【請求項 19】請求項 1 に記載の組成物の存在下、アリル炭酸エステルと求核剤とを作用させることを特徴とするアリル位置換反応方法。

【請求項 20】 請求項 1 に記載の組成物をアルコールに作用させることを特徴とするアルコールの酸化反応方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】

本発明は、耐溶剤性に優れ、繰り返し使用してもその活性が低下しない、架橋型有機高分子化合物に担持されたパラジウム触媒から成る触媒組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

パラジウムは、有機合成に於いて種々の変換反応を起こすことから、有用性の高い触媒として知られている。この金属は高価である上、空気との接触によりその活性が低下したり、繰り返しの使用が出来ないことから、これを触媒としてそのまま使用するには多くの問題があった。これらの問題を解決する技術として、パラジウムを高分子に固定化するという試みがなされ、過去、高分子固定化パラジウムを用いた種々の反応についても多くの報告がなされているが、従来の高分子固定化パラジウムは触媒自体の安定性は向上しているものの、何れも触媒の回収率が悪く、繰り返しの使用によってその活性が低下するという共通の問題を有していた。

【0003】

即ち、例えば、本発明者等は、芳香環を有する高分子化合物であるポリスチレン系高分子化合物に、例えばパラジウム錯体化合物、有機パラジウム化合物、無機塩、有機塩等のパラジウム化合物を固定化させて得られるマイクロカプセル化金属触媒を創製した（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、ここで担体として用いられている高分子化合物は何れも非架橋型であることから、一般的な有機反応に使用される有機溶媒、例えば塩化メチレン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等に溶解し易いという難点があるため、該マイクロカプセル化金属触媒は一般的な有機溶媒を使用する反応に利用することが困難であった。また、該マイクロカプセル化金属触媒の担体である高分子化合物は非架橋型であることから、該金属触媒組成物が容易に塊状となり、結果として該金属触媒組成物の表面積

が小さくなるため、高分子担体に担持されている金属の量に対して実際に機能している触媒が少なくなって、非常に触媒効率が悪いという問題があり、更にはこれら金属触媒を用いた反応に於いて、原料や反応生成物が触媒を構成する担体高分子へ取り込まれるといった問題もあった。

【0004】

そこで、本発明者等は、これらの問題を解決すべく、上記ポリスチレン系高分子化合物としてジビニルベンゼン等で架橋して得られる架橋型高分子担体を用いることを検討した。しかしながら、金属を高分子上へ物理的に担持させるには、高分子担体を一旦溶媒に溶解する必要があるため、一般的な有機溶媒に不溶であるジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレンでは金属の固定化が不可能であった。

一方、この様な架橋型高分子担体に金属触媒を担持させる方法としてイオン交換基を導入した架橋型高分子に金属触媒を担持させる方法（例えば、特許文献2参照）も知られているが、この様な方法で得られた担体担持金属触媒は、その使用時の液性によっては担持された金属触媒が漏れ出し、繰り返しの使用が困難な場合もあった。

【0005】

このような状況から、高分子担体が有機溶媒に対して不溶であり、繰り返しの使用によっても担持されている金属の漏れが少なく、その活性が低下しない、より汎用性の高い新規架橋型高分子担持金属触媒の創製が望まれている。

【0006】

【特許文献1】特願2001-59742号明細書（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開昭59-27840号公報（特許請求の範囲）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した如き状況に鑑み為されたもので、耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によってもその活性の低下が少なく、且つ取り扱いが容易である、架橋型有機高分子化合物にパラジウム触媒が物理的に担持された触媒組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、①架橋型有機高分子化合物とパラジウム触媒とからなり、該触媒が当該架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物、②架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを、当該直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を架橋反応させることを特徴とする、①の触媒組成物の製造方法、③①の触媒組成物の存在下、アリル炭酸エステルと求核剤とを作用させることを特徴とするアリル位置換反応方法、及び④①の触媒組成物をアルコールに作用させることを特徴とするアルコールの酸化反応方法である。

【0009】

即ち、本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを、当該直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を架橋反応させることにより、架橋型有機高分子化合物とパラジウム触媒とからなり、当該触媒が当該架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物を容易に調製し得ることを見出し、更にこのようにして得られた触媒組成物が、従来のパラジウム触媒よりも高い活性を示して各種反応に利用でき、しかも耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によってもその活性の低下が少なく、且つ取り扱いが容易であることを見出し、本発明を完成するに至った。更に、本発明者等は、更に鋭意研究を重ねた結果、特定構造の、架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、配位子により配位されたPd(0)とを、当該直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を架橋反応させることにより、配位子に配位されていないPd(0)が物理的に担持された触媒組成物をも容易に合成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明に係るパラジウム触媒とは、この分野でパラジウム触媒として用いられている物であれば全て含まれるが、Pd(0)、Pd(I)、Pd(II)由来のものが好ましく

挙げられる。Pd(0)由来のものとしてはPd(0)そのもの（配位子等を有さないもの）及び配位子が配位したPd(0)錯体が含まれ、Pd(I)由来のものには、例えばジクロロ- μ -ビス [ビス (ジメチルホスフィノ) メタン] ニパラジウム ($\text{Pd}_2\text{Cl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$)、ジクロロ- μ -ビス [ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン] ニパラジウム ($\text{Pd}_2\text{Cl}_2[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]_2$) 等が挙げられ、Pd(II)由来のものとしては例えばPd(II)塩が好ましく挙げられ、これには、例えばPd(II)ハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物等）、Pd(II)カルボン酸塩（例えば酢酸塩およびプロピオン酸塩）等が含まれる。中でもPd(0)及びPd(II)塩が好ましく、Pd(0)がより好ましい。

Pd(0)錯体の配位子としては、例えば1,5-シクロオクタジエン(COD)、ジベンジリデンアセトン(DBA)、ピピリジン(BPY)、フェナントロリン(PHE)、ベンゾニトリル (PhNC)、イソシアニド (RNC)、トリエチルアルシン ($\text{As}(\text{Et})_3$)、例えばジメチルフェニルホスフィン ($\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$)、ジフェニルホスフィノフェロセン (dPPf)、トリメチルホスフィン ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルホスフィン ($\text{P}(\text{Et})_3$)、トリtert-ブチルホスフィン ($\text{P}(\text{tBu})_3$)、トリシクロヘキシルホスフィン (PCy_3)、トリメトキシホスフィン ($\text{P}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシホスフィン ($\text{P}(\text{OEt})_3$)、トリtert-ブトキシホスフィン ($\text{P}(\text{OtBu})_3$)、トリフェニルホスフィン (PPh_3)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)、トリフェノキシホスフィン ($\text{P}(\text{OPh})_3$)等の有機ホスフィン配位子等が挙げられ、中でも有機ホスフィン配位子が好ましく、特にトリフェニルホスフィン、トリtert-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン等が好ましい。中でも更にトリフェニルホスフィンが好ましい。本発明の触媒組成物に担持されたパラジウム触媒が配位子を有するPd(0)である場合、その配位子の数は、調製の際に使用する直鎖型有機高分子化合物の種類や架橋反応条件等により異なるが、通常1～4個である。

【0011】

架橋型有機高分子化合物としては、例えば、1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上を重合又は共重合して得られるポリマー又はコポリマーの架橋体、或いは1)前記モノマー1種以上と2)重合性二重結合を有するモノマー1種以上とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体が挙げられ

、中でも1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー2種と、2)重合性二重結合を有するモノマー1種とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体が好ましい。

【0012】

架橋性官能基としては、例えば酸の添加や加熱等による脱水縮合等の縮合反応により縮合し得る基、適当な架橋剤と反応し得る基等が挙げられ、具体的には、例えばエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基、アミノ基等が挙げられる。

【0013】

上記した如き架橋型有機高分子化合物の架橋前のコポリマーを構成するモノマー単位は、架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位若しくはこれと重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位である。

【0014】

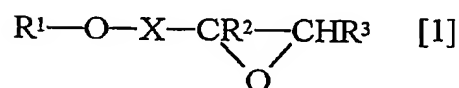
本発明に係る架橋型有機高分子化合物に於いて、架橋前のコポリマー全体に対する架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位の割合は、通常0.1～100mol%、好ましくは1～50mol%、より好ましくは5～40mol%、更により好ましくは5～20mol%である。

【0015】

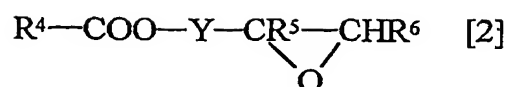
本発明に係る架橋型有機高分子化合物の架橋前のポリマー又はコポリマーは、所謂直鎖型有機高分子化合物であり、該直鎖型有機高分子化合物の構成原料となる1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーとしては、例えば

(1) 下記一般式〔1〕又は〔2〕で示されるグリシジルエーテル又はグリシジレステルから選ばれた、架橋性官能基としてエポキシ基を含有するグリシジル化合物

【化7】

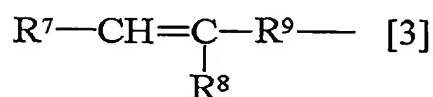


【化 8】



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^5 及び R^6 は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 X 及び Y は夫々独立して炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^2 は R^3 或いは X の炭素原子と、 R^5 は R^6 或いは Y の炭素原子と夫々3～6員の環を形成していてもよい。 R^1 及び R^4 は夫々独立して下記一般式 [3]

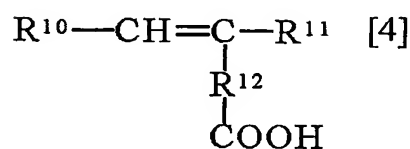
【化 9】



[式中、 R^7 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^8 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^9 は結合手、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～9のアリーレン基、炭素数7～12のアリールアルキレン基又は炭素数7～15のアリーレンアルキレン基を表す。また、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。] で示される基を表す。)、

(2) 架橋性官能基としてカルボキシル基を含有する、下記一般式 [4] で示されるモノマー

【化 10】

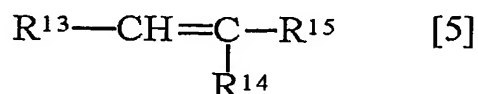


(式中、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{11} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～10のアリール基又は炭素数7～12アラルキル基を表し、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、 R^{12} は結合手、炭素数1～6のアル

キレン基、炭素数6～9のアリーレン基、炭素数7～12のアリールアルキレン基又は炭素数7～15アリーレンアルキレン基を表す。)、又は

(3) 架橋性官能基としてヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基を含有する下記一般式〔5〕で示されるモノマー

【化11】



(式中、R¹³は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、R¹⁴はヒドロキシル基、アミノ基、カルボニル基及び／又は酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアリール基、カルボニル基及び／又は酸素原子を含んでもよい炭素数7～20のヒドロキシアラルキル基又は炭素数7～20のヒドロキシアルキルアリール基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数7～15のアリールアシルオキシ基、炭素数2～7のイソシアネートアルキル基、炭素数7～20のイソシアネートアリール基、炭素数8～20のイソシアネートアラルキル基、炭素数8～20のイソシアネートアルキルアリール基、炭素数2～7のアミノアルキル基、炭素数7～20のアミノアリール基、炭素数8～20のアミノアラルキル基又は炭素数8～20のアミノアルキルアリール基を表し、上記したヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアルキルアリール基、アリールアシルオキシ基、イソシアネートアリール基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリール基、アミノアリール基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリール基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を有していてもよい。R¹⁵は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、これらアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び／又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。)

等が挙げられる。

【0016】

上記(1)のエポキシ基及び重合性二重結合を含有するグリシジル化合物であ

る一般式〔1〕又は〔2〕で示されるグリシジルエーテル又はグリシジルエステルに於いて、 R^2 、 R^3 、 R^5 及び R^6 で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4、更に好ましくは1～2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0017】

一般式〔1〕に於いて、 R^2 及び R^3 は共に水素原子であることが好ましく、また、一般式〔2〕に於いて、 R^5 及び R^6 は共に水素原子であることが好ましい。

【0018】

X 及び Y で表されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4、更に好ましくは1～2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0019】

一般式〔3〕に於ける R^7 及び R^8 で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4、より好ましくは1～2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0020】

一般式 [3] に於いて、 R^7 及び R^8 は共に水素原子であることが好ましい。

【0021】

R^9 で表されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1～6、好ましくは 1～4、より好ましくは 1～2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。

【0022】

R^9 で表されるアリーレン基としては、通常炭素数 6～9 のものが挙げられ、具体的には、例えば p-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、2-メチルフェニレン基、2,6-ジメチルフェニレン基、2,4-ジメチルフェニレン基、2,3-ジメチルフェニレン基等が挙げられる。

【0023】

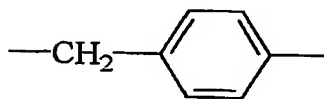
R^9 で表されるアリールアルキレン基としては、通常炭素数 7～12 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニルメチレン基、フェニルエチレン基、1-フェニルプロピレン基、2-フェニルプロピレン基、1-フェニルブチレン基、2-フェニルブチレン基、ナフチルメチレン基、ナフチルエチレン基等が挙げられる。

【0024】

R^9 で表されるアリーレンアルキレン基としては、通常炭素数 7～15、好ましくは 7～10 のものが挙げられ、上記した如きアルキレン基とアリーレン基が適宜組み合わせられて成るものであり、具体的には、例えば

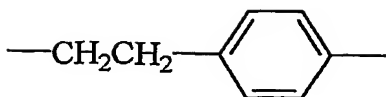
【0025】

【化 12】



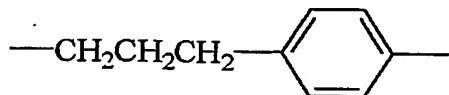
【0026】

【化13】



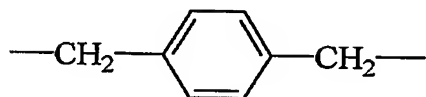
【0027】

【化14】



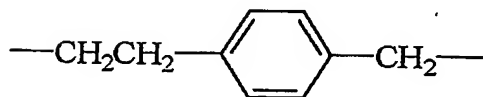
【0028】

【化15】



【0029】

【化16】



【0030】

等が挙げられる。

【0031】

一般式〔3〕で表されるR⁹がアリーレン基又はアリーレンアルキレン基であるものが好ましく、中でも特にアリーレンアルキレン基が好ましい。

【0032】

一般式〔1〕及び〔2〕に於いて、R²がR³或いはXの炭素原子と、R⁵がR⁶或いはYの炭素原子と形成していてもよい環としては、通常3～6員のものが挙げられ、具体的にはシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

【0033】

一般式 [1] 又は [2] で示されるグリシジル化合物のうち好ましい具体例としては、例えばビニルベンジルグリシジルエーテル、ビニルフェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、例えばグリシジルベンゾエート、グリシジルフエニルアセテート等のグリシジルエステル類が挙げられる。

【0034】

本発明に係るグリシジル化合物に於いては、一般式 [1] で示されるグリシジルーエーテル類が特に好ましい。

【0035】

上記 (2) のカルボキシル基及び重合性二重結合を有する一般式 [4] で示されるモノマーに於いて、R¹⁰ 及び R¹¹ で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1～6、好ましくは 1～4、より好ましくは 1～2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0036】

R¹¹ で表されるアリール基としては、通常炭素数 6～10、好ましくは 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0037】

R¹¹ で表されるアラルキル基としては、通常炭素数 7～12、好ましくは 7～10 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等が挙げられる。

【0038】

R¹¹ で表されるアリール基及びアラルキル基に於ける芳香環が有していてもよい置換基であるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数

1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0039】

上記した如き置換基は、 R^{11} で表されるアリール基及びアラルキル基に於ける芳香環に通常1～5個、好ましくは1～2個置換していてもよい。

【0040】

一般式[4]に於いて R^{12} で表されるアルキレン基、アリーレン基、アリーラルキレン基、アリーレンアルキレン基は、上記一般式[3]に於ける R^9 で表されるそれらと同様のものが挙げられる。

【0041】

一般式[4]で示されるモノマーに於いては、 R^{12} は結合手であることが好ましく、本発明に於いてはこのようなモノマーをアクリル酸系モノマーとも呼ぶ。

【0042】

アクリル酸系モノマーのうち、より好ましいものの例としては、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられ、中でも特にメタクリル酸が好ましい。

【0043】

上記(3)のヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基と、重合性二重結合を有する一般式[5]で示されるモノマーに於いて、 R^{13} で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4、より好ましくは1～2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イ

ソヘキシル基, sec-ヘキシル基, tert-ヘキシル基, シクロプロピル基, シクロペンチル基, シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0044】

R¹⁴ で表されるカルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアルキル基のヒドロキシアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1～50、好ましくは2～20、より好ましくは2～10のものが挙げられ、具体的には、例えばヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基、1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基、3-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基、2-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基、1-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシペンチル基、3-ヒドロキシペンチル基、4-ヒドロキシペンチル基、5-ヒドロキシペンチル基、4-ヒドロキシ-1-メチルブチル基、3-ヒドロキシ-1-エチルプロピル基、1-ヒドロキシ-1-エチルプロピル基、1-ヒドロキシ-n-ヘキシル基、3-ヒドロキシ-n-ヘキシル基、6-ヒドロキシ-n-ヘキシル基、5-ヒドロキシ-3-ペンチル基、4-ヒドロキシ-1,1-ジメチルブチル基、1-ヒドロキシヘプチル基、7-ヒドロキシヘプチル基、8-ヒドロキシオクチル基、9-ヒドロキシノニル基、10-ヒドロキシデシル基、11-ヒドロキシドデシル基、12-ヒドロキシウンデシル基、13-ヒドロキシトリデシル基、14-ヒドロキシテトラデシル基、15-ヒドロキシペンタデシル基、16-ヒドロキシヘキサデシル基、17-ヒドロキシヘプタデシル基、18-ヒドロキシオクタデシル基、19-ヒドロキシノナデシル基、20-ヒドロキシイコシル基、25-ヒドロキシペンタコシル基、30-ヒドロキシトリアコンチル基、40-ヒドロキシテトラコンチル基、50-ヒドロキシペンタコンチル基、1-ヒドロキシシクロプロピル基、2-ヒドロキシシクロプロピル基、1-ヒドロキシシクロペンチル基、2-ヒドロキシシクロペンチル基、3-ヒドロキシシクロペンチル基、1-ヒドロキシシクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、3-ヒドロキシシクロヘキ

シル基、1-ヒドロキシシクロヘプチル基、2-ヒドロキシシクロオクチル基、3-ヒドロキシシクロノニル基、3-ヒドロキシシクロデシル基、4-ヒドロキシシクロペンタデシル基等が挙げられる。

【0045】

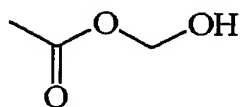
上記した如きヒドロキシアルキル基は、その鎖中或いは末端にカルボニル基が通常1～5個、好ましくは1～2個、より好ましくは1個、及び／又は酸素原子がその鎖中或いは末端に通常1～15個、好ましくは1～10個、より好ましくは3～5個含まれていてもよい。

【0046】

R¹⁴で表されるカルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいるヒドロキシアルキル基の好ましい具体例としては、例えば

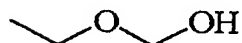
【0047】

【化17】



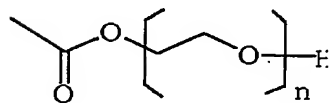
【0048】

【化18】



【0049】

【化19】

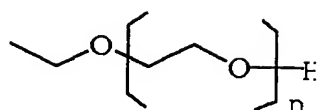


【0050】

(式中、nは0～6の整数を示す。)

【0051】

【化20】



(式中、 n は前記に同じ。)

等が挙げられ、中でも酸素原子のみが含まれているヒドロキシアラルキル基が好ましい。

【0052】

R^{14} で表されるヒドロキシアリール基としては、例えば2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。

【0053】

R^{14} で表されるカルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアラルキル基のヒドロキシアラルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数7～50、好ましくは7～30、より好ましくは8～20であり、具体的には、例えば2-ヒドロキシフェニルメチル基、3-ヒドロキシフェニルメチル基、4-ヒドロキシフェニルメチル基、ヒドロキシフェニルエチル基、ヒドロキシフェニルプロピル基、ヒドロキシフェニルブチル基、ヒドロキシフェニルヘキシル基、ヒドロキシフェニルヘプチル基、ヒドロキシフェニルオクチル基、ヒドロキシフェニルノニル基、ヒドロキシフェニルデシル基、ヒドロキシフェニルドデシル基、ヒドロキシフェニルウンデシル基、ヒドロキシフェニルトリデシル基、ヒドロキシフェニルテトラデシル基等が挙げられる。

【0054】

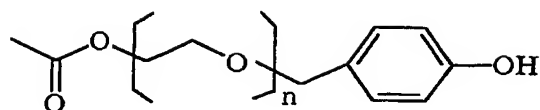
上記した如きヒドロキシアラルキル基は、その鎖中或いは末端にカルボニル基が通常1～5個、好ましくは1～2個、より好ましくは1個、及び／又は酸素原子がその鎖中或いは末端に通常1～15個、好ましくは1～10個、より好ましくは3～5個含まれていてもよい。

【0055】

R^{14} で表されるカルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいるヒドロキシアラルキル基の好ましい具体例としては、例えば

【0056】

【化 2 1】

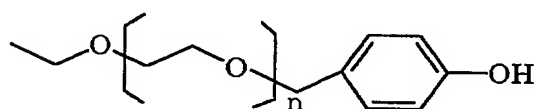


【0057】

(式中、n は前記に同じ。)

【0058】

【化 2 2】



【0059】

(式中、n は前記に同じ。)

【0060】

等が挙げられる。

【0061】

R¹⁴ で表されるカルボニル基及び／又は酸素原子を含んでもよいヒドロキシアリール基のヒドロキシアリール基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の通常炭素数 7～50、好ましくは 7～30、より好ましくは 8～20 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-ヒドロキシメチルフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、4-ヒドロキシメチルフェニル基、ヒドロキシエチルフェニル基、ヒドロキシプロピルフェニル基、ヒドロキシブチルフェニル基、ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル基、ヒドロキシペンチルフェニル基、ヒドロキシイソペンチルフェニル基、ヒドロキシヘキシルフェニル基、ヒドロキシヘプチルフェニル基、ヒドロキシオクチルフェニル基、ヒドロキシノニルフェニル基、ヒドロキシデシルフェニル基、ヒドロキシドデシルフェニル基、ヒドロキシウンデシルフェニル基、ヒドロキシトリデシルフェニル基、ヒドロキシテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

【0062】

上記した如きヒドロキシアリール基は、その鎖中或いは末端にカルボニ

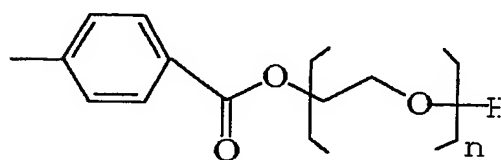
ル基が通常 1～5 個、好ましくは 1～2 個、より好ましくは 1 個、及び／又は酸素原子がその鎖中或いは末端に通常 1～15 個、好ましくは 1～10 個、より好ましくは 3～5 個含まれていてもよい。

【0063】

R¹⁴ で表されるカルボニル基及び／又は酸素原子を含んでいるヒドロキシアラルキル基の好ましい具体例としては、例えば

【0064】

【化23】

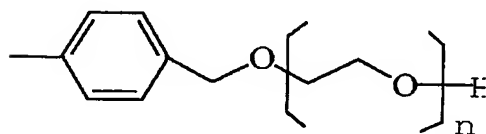


【0065】

(式中、n は前記に同じ。)

【0066】

【化24】



【0067】

(式中、n は前記に同じ。)

等が挙げられる。

【0068】

R¹⁴ で表されるアシルオキシ基としては、直鎖状、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数 2～6、好ましくは 2～4 のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基等が挙げられる。

【0069】

R¹⁴ で表されるアリールアシルオキシ基としては、通常炭素数 7～15、好ましくは 7～10 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンゾイルオキシ基、

ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

【0070】

R¹⁴で表されるイソシアネートアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数2～7、好ましくは2～5のものが挙げられ、具体的には、例えば2-イソシアネートメチルフェニル基、3-イソシアネートメチルフェニル基、4-イソシアネートメチルフェニル基、イソシアネートエチルフェニル基、イソシアネートプロピルフェニル基、イソシアネートブチルフェニル基、イソシアネートtert-ブチルフェニル基、イソシアネートペンチルフェニル基、イソシアネートソペンチルフェニル基、イソシアネートヘキシルフェニル基、イソシアネートヘプチルフェニル基、イソシアネートオクチルフェニル基、イソシアネートノニルフェニル基、イソシアネートデシルフェニル基、イソシアネートドデシルフェニル基、イソシアネートウンデシルフェニル基、イソシアネートトリデシルフェニル基、イソシアネートテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

【0071】

R¹⁴で表されるイソシアネートアリール基としては、通常炭素数7～20、好ましくは7～15のものが挙げられ、具体的には、例えばイソシアネートフェニル基、イソシアネートナフチル基、イソシアネートアントリル基等が挙げられる。

【0072】

R¹⁴で表されるイソシアネートアラルキル基としては、直鎖上、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数8～20、好ましくは8～15のものが挙げられ、具体的には、例えば2-イソシアネートフェニルメチル基、3-イソシアネートフェニルメチル基、4-イソシアネートフェニルメチル基、イソシアネートフェニルエチル基、イソシアネートフェニルプロピル基、イソシアネートフェニルブチル基、イソシアネートフェニルヘキシル基、イソシアネートフェニルヘプチル基、イソシアネートフェニルオクチル基、イソシアネートフェニルノニル基、イソシアネートフェニルデシル基、イソシアネートフェニルドデシル基、イソシアネートフェニルウンデシル基、イソシアネートフェニルトリデシル基、イソシアネートフェニルテトラデシル基等が挙げられる。

【0073】

R¹⁴で表されるイソシアネートアルキルアリール基としては、直鎖上、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数8～20、好ましくは8～15のものが挙げられ、具体的には、例えば2-イソシアネートメチルフェニル基、3-イソシアネートメチルフェニル基、4-イソシアネートメチルフェニル基、イソシアネートエチルフェニル基、イソシアネートプロピルフェニル基、イソシアネートブチルフェニル基、イソシアネートtert-ブチルフェニル基、イソシアネートペンチルフェニル基、イソシアネートソペンチルフェニル基、イソシアネートヘキシルフェニル基、イソシアネートヘプチルフェニル基、イソシアネートオクチルフェニル基、イソシアネートノニルフェニル基、イソシアネートデシルフェニル基、イソシアネートドデシルフェニル基、イソシアネートウンデシルフェニル基、イソシアネートトリデシルフェニル基、イソシアネートテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

【0074】

R¹⁴で表されるアミノアルキル基としては、直鎖上、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数2～7、好ましくは2～5のものが挙げられ、具体的には、例えば2-アミノメチルフェニル基、3-アミノメチルフェニル基、4-アミノメチルフェニル基、アミノエチルフェニル基、アミノプロピルフェニル基、アミノブチルフェニル基、アミノtert-ブチルフェニル基、アミノペンチルフェニル基、アミノソペンチルフェニル基、アミノヘキシルフェニル基、アミノヘプチルフェニル基、アミノクチルフェニル基、アミノノニルフェニル基、アミノデシルフェニル基、アミノドデシルフェニル基、アミノンデシルフェニル基、アミノトリデシルフェニル基、アミノテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

【0075】

R¹⁴で表されるアミノアリール基としては、通常炭素数7～20、好ましくは7～15のものが挙げられ、具体的には、例えばアミノフェニル基、アミノナフチル基、アミノアントリル基等が挙げられる。

【0076】

R¹⁴で表されるアミノアラルキル基としては、直鎖上、分枝状、或いは環状

でもよく、通常炭素数8～20、好ましくは8～15のものが挙げられ、具体的には、例えば2-アミノフェニルメチル基、3-アミノフェニルメチル基、4-アミノフェニルメチル基、アミノフェニルエチル基、アミノフェニルプロピル基、アミノフェニルブチル基、アミノフェニルヘキシル基、アミノフェニルヘプチル基、アミノフェニルオクチル基、アミノフェニルノニル基、アミノフェニルデシル基、アミノフェニルドデシル基、アミノフェニルウンデシル基、アミノフェニルトリデシル基、アミノフェニルテトラデシル基等が挙げられる。

【0077】

R¹⁴で表されるアミノアルキルアリール基としては、直鎖上、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数8～20、好ましくは8～15のものが挙げられ、具体的には、例えば2-アミノメチルフェニル基、3-アミノメチルフェニル基、4-アミノメチルフェニル基、アミノエチルフェニル基、アミノプロピルフェニル基、アミノブチルフェニル基、アミノtert-ブチルフェニル基、アミノペンチルフェニル基、アミノソペンチルフェニル基、アミノヘキシルフェニル基、アミノヘプチルフェニル基、アミノクチルフェニル基、アミノノニルフェニル基、アミノデシルフェニル基、アミノドデシルフェニル基、アミノンデシルフェニル基、アミノトリデシルフェニル基、アミノテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

【0078】

上記した如きヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアルキルアリール基、アリールアシルオキシ基、イソシアネートアリール基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリール基、アミノアリール基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリール基に於ける芳香環が有していてもよい置換基であるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、

フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0079】

上記した如き置換基は、R¹⁴で表されるヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアルキルアリール基、アリールアシルオキシ基、イソシアネートアリール基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリール基、アミノアリール基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリール基に於ける芳香環に通常1～5個、好ましくは1～2個置換していてもよい。

【0080】

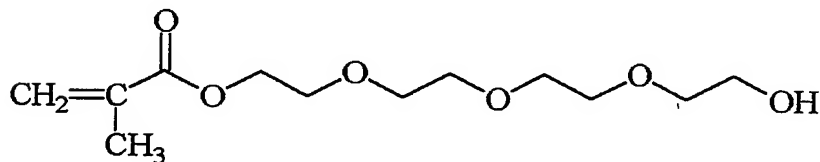
一般式〔5〕で示されるモノマーに於いては、R¹⁴がカルボニル基又は／及び酸素原子を含んでもよいヒドロキシアルキル基であることが好ましく、酸素原子を含む場合は酸素原子の数が通常1～15、好ましくは1～10個、より好ましくは3～5個をそのアルキル鎖中に含んでいるものが好ましい。

【0081】

一般式〔5〕で示されるモノマーのうち、好ましい具体例としては、例えば、

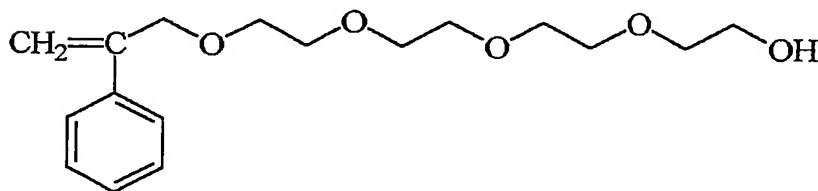
【0082】

【化25】



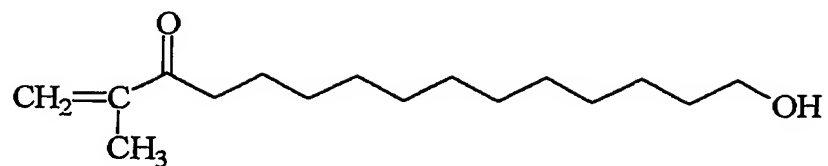
【0083】

【化26】



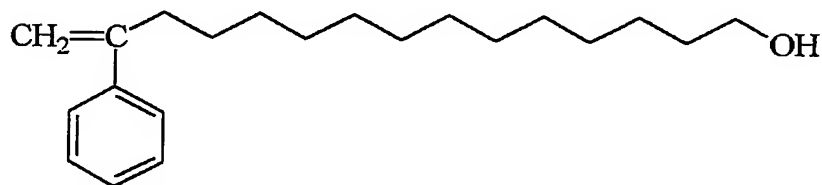
【0084】

【化 27】



【0085】

【化 28】

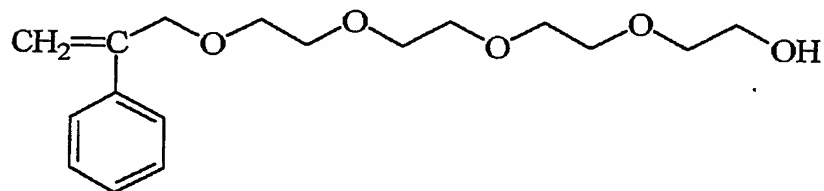


【0086】

等が挙げられ、中でも特に

【0087】

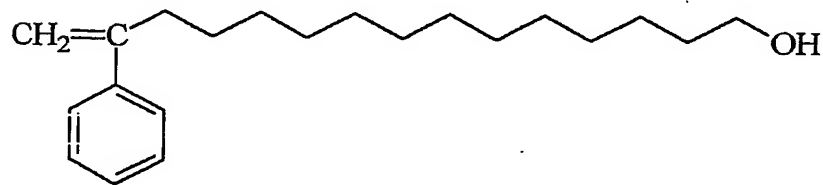
【化 29】



及び

【0088】

【化 30】



【0089】

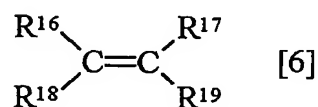
が好ましい。

【0090】

本発明に係る架橋型有機高分子化合物の架橋前のコポリマーである直鎖型有機高分子化合物の合成原料となる、2)重合性二重結合を有するモノマーとしては、例えば下記一般式〔6〕

【0091】

【化31】



【0092】

(式中、R¹⁶及びR¹⁷は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、R¹⁹は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R¹⁸はカルボキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリールアシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、上記したアリールアシルオキシ基、アリール基及びアラルキル基に於ける芳香環は、更にアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。)で示されるものが挙げられる。

【0093】

一般式〔6〕に於いて、R¹⁶～R¹⁹で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4、より好ましくは1～2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0094】

R¹⁹で表されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0095】

R¹⁸で表されるアシルオキシ基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数2～6、好ましくは2～4のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基等が挙げられる。

【0096】

R¹⁸で表されるアリアルアシルオキシ基としては、通常炭素数7～15、好ましくは7～10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

【0097】

R¹⁸で表されるアルコキシカルボニル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数2～6、好ましくは2～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、sec-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、シクロプロピルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0098】

R¹⁸で表されるアリアル基としては、通常炭素数6～10、好ましくは6のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0099】

R¹⁸で表されるアラルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数7～12、好ましくは7～10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等が挙げられる。

【0100】

上記した如きR¹⁸で表されるアリアルアシルオキシ基、アリアル基及びアラルキル基に於ける芳香環が有していてもよい置換基であるアルキル基としては、

直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0101】

上記した如き置換基は、R¹⁸で表されるヒドロキシアリール基、ヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルキルアリール基に於ける芳香環に通常1～5個、好ましくは1～2個置換していてもよい。

【0102】

一般式〔6〕で示されるモノマーに於いては、R¹⁸がアリール基、より好ましくはフェニル基であることが好ましく、本発明に於いてはこのようなモノマーをスチレン系モノマーとも呼ぶ。

【0103】

スチレン系モノマーの好ましい具体例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン等が挙げられ、中でもスチレン及び α -メチルスチレンが好ましく、特にスチレンが好ましい。

【0104】

上記した如き1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーである一般式〔1〕、〔2〕、〔4〕及び〔5〕で示されるモノマー及び2)重合性二重結合を有するモノマーである一般式〔6〕で示されるモノマーの少なくとも一種以上が、その分子中に芳香環を有するものであることが好ましく、中でも一般式〔6〕で示されるモノマー中に芳香環があることが望ましく、更には全てのモノマー中に芳香環があることが望ましい。

【0105】

本発明に係る架橋型有機高分子化合物としては、(1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2) スチレン系モノマー及び(3) アクリル酸系モノマー又は1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものが好ましく、中でも(3)のモノマー成分が、1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーであるものが好ましく、更には(1) 芳香環、エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2) スチレン系モノマー及び(3) 芳香環、1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものが更に好ましい。即ち、各モノマー単位は芳香環を有するものが望ましいが、全モノマー単位の通常50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは100%が芳香環を有していればよい。

【0106】

また、上で述べた1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上を重合又は共重合して得られるポリマー又はコポリマー、或いは1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上と2)重合性二重結合を有するモノマー1種以上とを共重合することにより得られるコポリマーを、直鎖型有機高分子化合物と略記することがある。

【0107】

架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物を得る際には、上記した如き各種モノマーを適当な溶媒に溶解或いは懸濁させ、適当な重合開始剤を加えた後加熱しながら攪拌反応させるという、公知の方法に従って重合すればよい。

【0108】

即ち、例えば上記した如き各種ポリマーを上記した如き比率となるように混合し、モノマーに対して1~10倍容量の適当な溶媒、例えばトルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、メチルエチルケトン等に溶解し、窒素気流下でモノマーに対して0.1~30重量%の重合開始剤、例えばアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸

化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の存在下、50～150℃で1～20時間反応させ、反応後は高分子取得の常法に従って処理することにより目的の直鎖型有機高分子化合物が得られる。

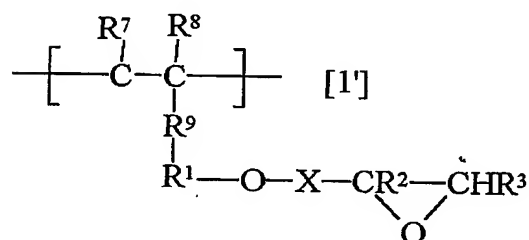
本発明に係る直鎖型有機高分子化合物の重量平均分子量 (Mw) は、適当な溶媒に溶解する物であれば特に限定されないが通常2,000～3,000,000、好ましくは10,000～100,000である。

【0109】

上記した如き直鎖型有機高分子化合物を構成するモノマー単位は、上記一般式 [1] で示されるモノマー由来の下記一般式 [1']

【0110】

【化32】

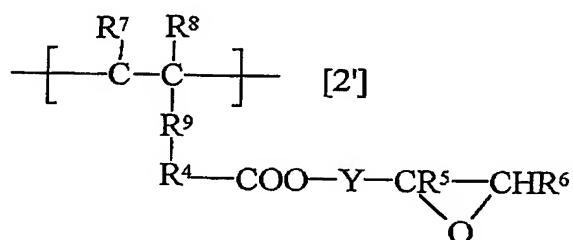


【0111】

(式中、R¹～R³及びR⁷～R⁹は前記と同じ。) で示されるモノマー単位、上記一般式 [2] で示されるモノマー由来の下記一般式 [2']

【0112】

【化33】

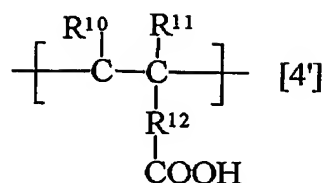


【0113】

(式中、R⁴～R⁹は前記と同じ。) で示されるモノマー単位、上記一般式 [4] で示されるモノマー由来の下記一般式 [4']

【0114】

【化34】

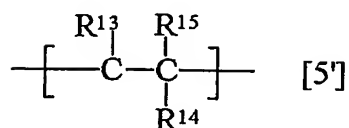


【0115】

(式中、R¹⁰～R¹²は前記と同じ。)で示されるモノマー単位、上記一般式[5]で示されるモノマー由来の下記一般式[5']

【0116】

【化35】

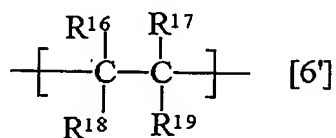


【0117】

(式中、R¹³～R¹⁵は前記と同じ。)で示されるモノマー単位及び上記一般式[6]で示されるモノマー由来の下記一般式[6']

【0118】

【化36】



【0119】

(式中、R¹⁶～R¹⁹は前記と同じ。)で示されるモノマー単位等が挙げられる。

【0120】

本発明に係る直鎖型有機高分子化合物を構成する各種モノマー単位の組み合わせが、例えば(1)エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2)スチレン系モノマー及び(3)アクリル酸系モノマーである場合には、そ

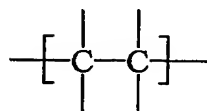
れらに対応するモノマー単位である、一般式 [1'] 又は [2']、一般式 [6'] 及び一般式 [4'] の内、一般式 [1'] 又は [2']、及び一般式 [4'] で示されるモノマー単位が架橋性官能基を有するものであるからこれらが上記した如き比率となるように直鎖型有機高分子化合物が合成される。また、(1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2) スチレン系モノマー及び(3) 1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーである場合には、同様に一般式 [1'] 又は [2']、及び一般式 [5'] で示されるモノマー単位が上記した如き比率となるようには直鎖型有機高分子化合物が合成される。また、(1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2) スチレン系モノマー及び(3) 1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーの構成比率としては、好ましくは (1) : (2) : (3) = 3 ~ 12 : 78 ~ 92 : 5 ~ 10 程度である。

【0121】

上記一般式 [1']、[2']、[4']、[5'] 及び/又は [6'] で示されるモノマー単位から構成されているコポリマーが架橋された後の所謂本発明に係る架橋型有機高分子化合物は、モノマー単位に存在する

【0122】

【化37】



【0123】

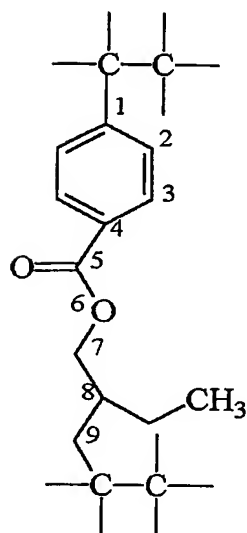
で示される構造を重合性二重結合由来のアルキレン鎖とすると、重合性二重結合由来のアルキレン鎖と、重合性二重結合由来の別のアルキレン鎖との間に架橋部分が存在し、本発明に於ける当該架橋部分の最短原子数は、通常1個以上、下限が順に好ましく2、3、5、8、10、11、15、18、19であり、上限が順に好ましく400、200、100、80、70、60、50、45、40、35、30、28である。

【0124】

上記の架橋部分の最短原子数とは、例えば、高分子化合物の架橋部分が下記

【0125】

【化38】



【0126】

で示される構造を有する場合には、構造式中に数字で示したように最短原子数は9個ということになる。

【0127】

本発明の、パラジウム触媒が上記した如き架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物は、例えば架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを、当該直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を縮合反応させる架橋反応に付すことにより製造し得る。尚、この際にパラジウム触媒は溶媒に溶解している必要はなく、均一に懸濁されていればよく、このような状態からも目的の本発明の触媒組成物を調製することは可能である。

【0128】

尚、本発明の触媒組成物を製造するに当たり、パラジウム触媒として配位子に配位されたPd(0)（以下、配位Pd(0)と略記する場合がある。）を用い、且つ最終的な架橋部分の最短原子数が10～35、好ましくは15～30となるように適

当な架橋性官能基を組み合わせて架橋反応を行わせた場合、本発明の触媒組成物に担持されるパラジウム触媒は配位子が配位していないPd(0)そのものとなることが判った。従来Pd(0)そのものは極めて不安定であり安定な形では取り出せないと考えられていたが、本発明の方法を、特定のパラジウム触媒（配位Pd(0)）と、上記した如き特定の架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物とを組み合わせることで実施することによりPd(0)そのものを物理的に担持した触媒組成物が容易に（例えば還元処理等することなく）得られるのである。このような目的で用いられる好ましい反応性官能基の組み合わせとしては、例えば一般式〔1〕又は〔2〕で示されるモノマーに於けるエポキシ基を有するグリシジル基と、一般式〔5〕で示されるモノマーに於けるR¹⁴で示されるカルボニル基又は／及び酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアシル基との組み合わせ等が好ましく挙げられる。また、上記のような目的に用いられる配位子としては、例えば1,5-シクロオクタジエン(COD)、ジベンジリデンアセトン(DBA)、ビピリジン(BPY)、フェナントロリン(PHE)、ベンゾニトリル(PhNC)、イソシアニド(RNC)、トリエチルアルシン(As(Et)₃)、例えばジメチルフェニルホスフィン(P(CH₃)₂Ph)、ジフェニルホスフィノフェロセン(dPPf)、トリメチルホスフィン(P(CH₃)₃)、トリエチルホスフィン(P(Et)₃)、トリtert-ブチルホスフィン(P(^tBu)₃)、トリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)、トリメトキシホスフィン(P(OCH₃)₃)、トリエトキシホスフィン(P(OEt)₃)、トリtert-ブトキシホスフィン(P(O^tBu)₃)、トリフェニルホスフィン(PPh₃)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)、トリフェノキシホスフィン(P(OPh)₃)等の有機ホスフィン配位子等が挙げられ、中でも有機ホスフィン配位子が好ましく、特にトリフェニルホスフィン、トリtert-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン等が好ましい。中でも更にトリフェニルホスフィンが好ましい。尚、何故このような現象が起こるのかについては明確ではないが、上記した如き特定の架橋性官能基を架橋させることにより、立体的な障害が起こり配位Pd(0)から配位子が脱離されるためではないかと考えている。

【0129】

担持させるパラジウム触媒の量は、架橋型高分子化合物 1 g に対して通常0.00

0.01~0.01mol、好ましくは0.00005~0.005molである。

【0130】

上記した如き架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類、例えばシクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の炭化水素類、例えば塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

【0131】

また、架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物を上記溶媒に溶解する際の溶媒の温度は、通常-78~200℃、好ましくは-20~100℃、より好ましくは0~50℃である。

【0132】

架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを上記溶媒中で均一化させることによって、パラジウム触媒が架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物に物理的に担持される。

【0133】

尚、上記した如き物理的な担持とは、所謂イオン結合、共有結合等の化学結合による担持とは異なり、パラジウム触媒が直鎖型有機高分子化合物の分子鎖に挟まれた状態や包まれた状態等、それらが単に固定化（担持）されていることを示す。

【0134】

溶媒中に析出した、パラジウム触媒が架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物に物理的に担持された組成物を濾取し、当該組成物を、例えば溶媒を用いることなく加熱する方法等により当該析出物中の架橋性官能基を架橋反応させることにより、当該組成物が有する各種架橋性官能基が架橋反応し、架橋が起こる。この結果生じる架橋の程度は目的の触媒作用に支障を来さない範囲であれば特に限定されないが、架橋されたモノマー単位が全モノマー単位の0.1~10%、好ましくは0.5~5%、より好ましくは0.5~3%程度が望ましい。

【0135】

尚、本発明に係る架橋反応は、上記した如き加熱による方法以外にも、使用す

る直鎖型有機高分子化合物を架橋するための従来公知の方法である、例えば架橋剤を用いる方法、縮合剤を用いる方法、過酸化物質やアゾ化合物等のラジカル重合触媒を用いる方法、酸を添加して加熱する方法、例えばカルボジイミド類のような脱水縮合剤と適当な架橋試薬を組み合わせる方法等に従っても行うことが出来る。

【0136】

尚、パラジウム触媒の物理的担持状態は、担体である高分子が架橋されることにより網目構造になるため、先に述べた金属触媒の直鎖型高分子化合物への物理的担持に比べて、より強固に固定化（担持）され、その結果パラジウム触媒の漏れ出しが生じ難くなることとなる。

【0137】

架橋性官能基を加熱により架橋させる際の温度は、通常50～300℃、好ましくは70～200℃、より好ましくは100～180℃である。

【0138】

加熱架橋反応させる際の反応時間は、通常0.1～100時間、好ましくは1～50時間、より好ましくは3～10時間である。

【0139】

架橋剤を用いて架橋させる場合の架橋剤としては、架橋性官能基としてエポキシ基を有するポリマーには、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン化合物、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のポリオール、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物等の架橋剤、架橋性官能基としてカルボキシル基を有するポリマーには、例えばエチレングリコール、グリセリン等のポリヒドロキシ化合物、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド化合物等の架橋剤、架橋性官能基としてヒドロキシル基及び／又はアシルオキシ基を有するポリマーには、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド化合物、例えば

ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン化合物等の架橋剤、架橋性官能基としてイソシアネート基を有するモノマー由来のモノマー単位を有するポリマーには、例えば水、例えばエチレングリコール、グリセリン等のポリヒドロキシ化合物、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン化合物等の架橋剤、架橋性官能基としてアミノ基を有するポリマーには、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド化合物等の架橋剤が挙げられる。

【0140】

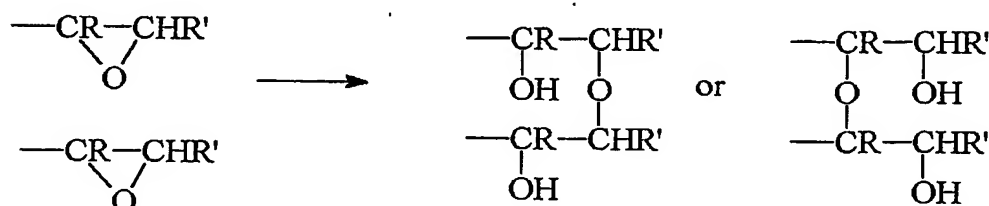
縮合剤を用いて架橋させる際に使用する縮合剤としては、例えば架橋性官能基としてカルボキシル基を有するポリマーの場合には例えばジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド類等の脱水剤が挙げられる。

【0141】

上記した如き架橋反応により生じる架橋の部分構造の種類としては、例えば架橋性官能基であるエポキシ基同士を加熱架橋した結果生じる

【0142】

【化39】



【0143】

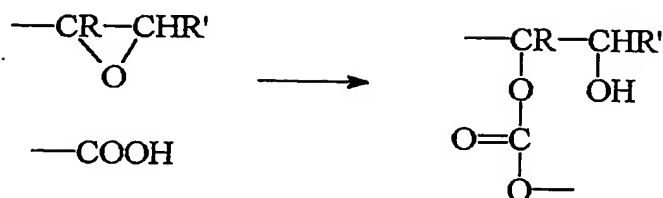
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)

【0144】

例えば縮合官能基であるエポキシ基とカルボキシル基とを加熱架橋した結果生じる

【0145】

【化 40】



【0146】

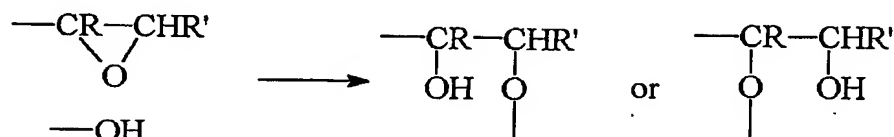
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)

【0147】

例えば縮合官能基であるエポキシ基とヒドロキシル基とを加熱架橋した結果生じる

【0148】

【化 41】



【0149】

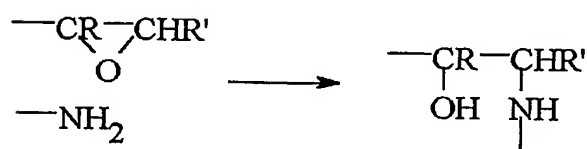
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)

【0150】

例えば縮合官能基であるエポキシ基とアミノ基とを加熱架橋した結果生じる

【0151】

【化 42】



【0152】

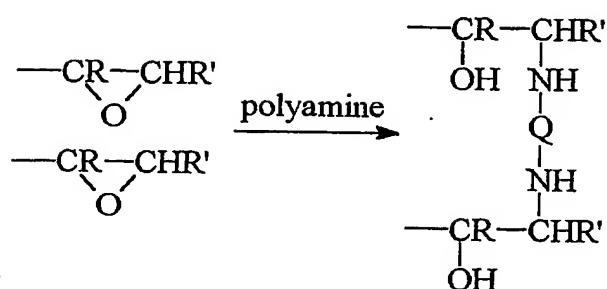
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)

【0153】

例えば縮合官能基であるエポキシ基とポリアミン架橋剤アミノ基とを架橋した結果生じる

【0154】

【化43】



【0155】

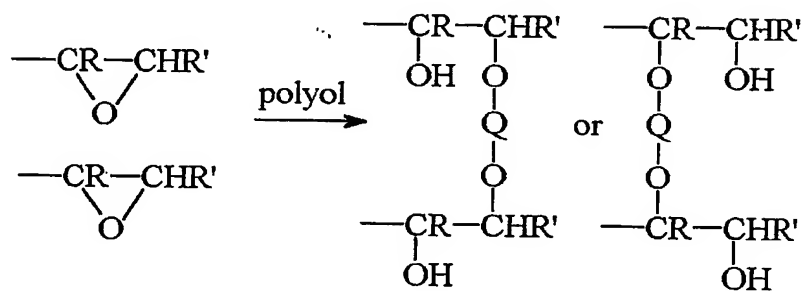
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表し、-NH-Q-NH- = ポリアミン由来の基である。)

【0156】

例えば架橋性官能基であるエポキシ基同士をポリオール架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0157】

【化44】



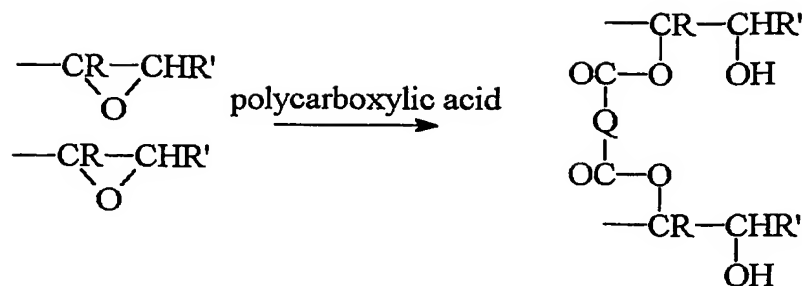
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表し、-O-Q-O-はジオール由来の基を表す。)、

【0158】

例えば、架橋性官能基であるエポキシ基同士を、ポリカルボン酸架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0159】

【化 4 5】



【0160】

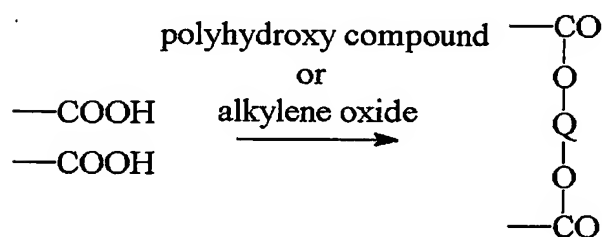
(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表し、-O-OC-Q-CO-O-はポリカルボン酸由来の基を表す。)、

【0161】

例えば、架橋性官能基であるカルボキシル基同士を、ポリヒドロキシ化合物架橋剤又はアルキレンオキサイド架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0162】

【化 4 6】



【0163】

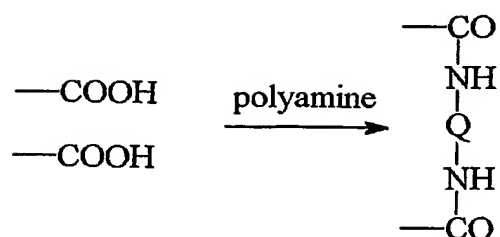
(式中、-O-Q-O-はポリヒドロキシ化合物又はアルキレンオキサイド由来の基を表す。)、

【0164】

例えば、架橋性官能基であるカルボキシル基同士を、ポリアミン化合物架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0165】

【化 4 7】



【0166】

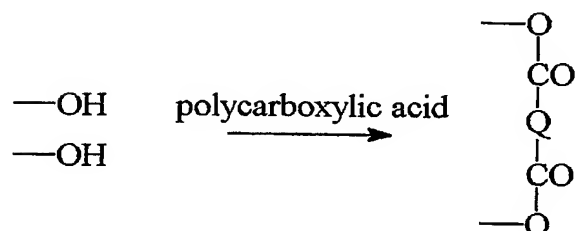
(式中、—HN—Q—NH— はポリアミン由来の基を表す。)

【0167】

例えば、架橋性官能基であるヒドロキシル基同士を、ポリカルボン酸架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0168】

【化 4 8】



【0169】

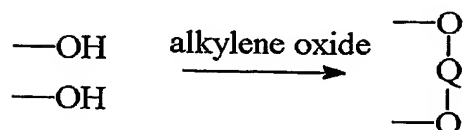
(式中、—OOC—Q—COO—はポリカルボン酸由来の基を表す。)、

【0170】

例えば、架橋性官能基であるヒドロキシル基同士を、アルキレンオキサイド架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0171】

【化 4 9】



【0172】

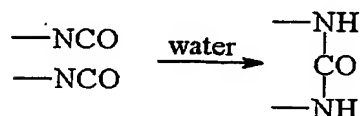
(式中、-O-Q-O-はアルキレンオキサイド由来の基を表す。)、

【0173】

例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、水を用いて架橋した結果生じる

【0174】

【化50】

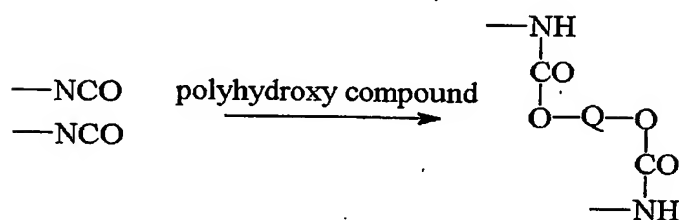


【0175】

、例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、ポリヒドロキシ化合物架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0176】

【化51】



【0177】

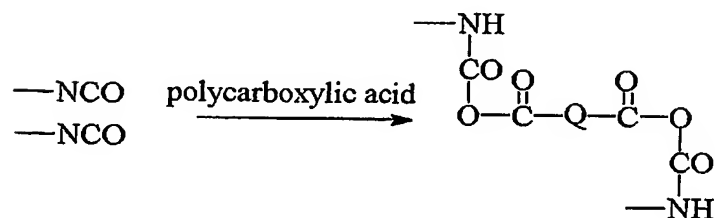
(式中、-O-Q-O-はジヒドロキシ化合物由来の基を表す。)、

【0178】

例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、ポリカルボン酸架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0179】

【化52】



【0180】

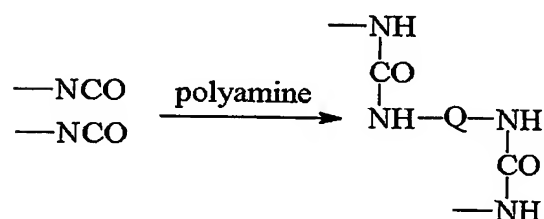
(式中、 $-O-CO-Q-OC-O-$ はジカルボン酸由来の基を表す。)、

【0181】

例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、ポリアミン架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0182】

【化53】



【0183】

(式中、 $-\text{HN}-\text{Q}-\text{NH}-$ はポリアミン由来の基を表す。)

【0184】

例えば、架橋性官能基であるアミノ基とカルボキシル基とを脱水剤を用いて架橋した結果生じる

【0185】

【化54】

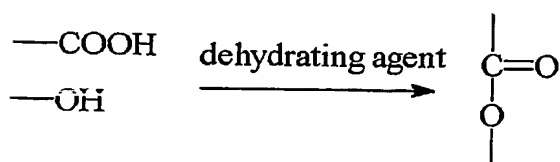


【0186】

例えば、架橋性官能基であるヒドロキシル基とカルボキシル基とを脱水剤を用いて架橋した結果生じる

【0187】

【化55】



【0188】

【0192】

斯くして得られる本発明の触媒組成物は、パラジウム触媒が架橋型有機高分子化合物に物理的に担持されている。このことにより、架橋型有機高分子化合物担体中の芳香環、特にスチレン系モノマー単位中の芳香環により電子を供与され、従来のパラジウム触媒に比べ触媒活性が向上していると考えられる。

【0193】

また、本発明の触媒組成物は、耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によっても架橋型有機高分子化合物に担持された金属触媒の漏れが少なく、且つその活性が低下せず、取り扱いが容易であるため、各種反応の触媒として非常に有用性が高い。

【0194】

更に、0価のパラジウム触媒、特に配位されていないPd(0)は、空气中で自然発火するものもあつたり空气中で活性の低下が起こる等、従来はそれ自体の取り扱いが容易ではなかったが、これを架橋型有機高分子化合物に物理的に担持させている本発明の触媒組成物によれば、触媒活性は従来以上になり、且つ安全に長期間保存・使用することが可能となる。

【0195】

上記した如き優れた特徴を有することから、本発明の触媒組成物は、種々の化学反応の触媒として工業的に有利に使用することが出来る。

【0196】

例えば、反応性二重結合を有する化合物の炭素-炭素二重結合水素化反応（還元）がその1つである。これは、反応性炭素-炭素二重結合に水素を添加するというものであり、本発明の触媒組成物を触媒として使用することにより、例えばオレフィンに水素が添加されて、これが炭素-炭素単結合結合となり、容易にオレフィンが還元される。

【0197】

反応基質である反応性二重結合を有する化合物としては、反応性二重結合を有するものであれば如何なるものでもよく、例えばオレフィン、ジエン化合物、不飽和環式炭化水素化合物はもちろんのこと、分子内に反応性二重結合を1個以上

有するものであれば、高分子化合物でも、如何なる官能基及び／又は芳香環を置換基として有しているものでもよい。

【0198】

水素添加反応に使用する本発明の触媒組成物の使用量は、反応基質に対して、通常0.000001～50wt%、好ましくは0.00001～20wt%、より好ましくは0.001～10wt%となる量である。

【0199】

上記水素添加反応に於いては、適当な溶媒を用いても或いは無溶媒で反応を行ってもよい。

【0200】

溶媒を用いる場合の溶媒としては、反応温度で液体であれば如何なるものでよく、その具体例としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂肪族炭化水素類、例えばベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン等のアルキル置換芳香族炭化水素類、例えばビフェニル、ターフェニル等のビフェニル類、例えばフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン、トリブロモベンゼン、テトラブロモベンゼン、ペンタブロモベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヨードブロモベンゼン、ジヨードベンゼン、トリヨードベンゼン、テトラヨードベンゼン、ペンタヨードベンゼン、ヘキサヨードベンゼン、クロロナフタレン、ジクロロナフタレン、フルオロトルエン、クロロトルエン、ブロモトルエン、ヨードトルエン等のハロゲン置換芳香族炭化水素類、例えばアニソール、エトキシベ

ンゼン、プロピルオキシベンゼン、ブトキシベンゼン、ペンチルオキシベンゼン、ヘキシルオキシベンゼン等のアルコキシ置換芳香族炭化水素類等、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、例えばフェノール、カテコール、レゾルシノール、クレゾール等のフェノール類、例えば蟻酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ラク酸エチル、吉草酸エチル、ヘキサン酸エチル、シユウ酸ジメチル、シユウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、コハク酸ジメチルコハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジエチル、アセト酢酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、例えば安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル等の芳香族カルボン酸、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキシルアセトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、アセトイン等のケトン類、例えばジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、シクロペンチルフェニルエーテル等のエーテル類、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、ニコチンアルデヒド、グリセルアルデヒド、グリコールアルデヒド、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、グリオキサル、アミノアセトアルデヒド、アミノブチルアルデヒド、アスパラギンアルデヒド等のアルデヒド類、例えばアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、1-エチルブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ナフチルアミン、ベンゾフランアミン等のアミン類等の有機溶媒等が挙げられる。これら溶媒は、反応基質の種類、反応温度或いは目的と

する反応時間等によって適宜選択され、単独で用いても二種以上適宜組み合わせで用いてもよい。

【0201】

尚、反応基質の水素添加反応が優先されるように、炭素-炭素二重結合等の水素添加反応を起こすような構造を有する化合物からなる溶媒でないものを用いることが好ましい。

【0202】

また、上記溶媒に反応基質が完全に溶解しなくとも、懸濁状態で反応を行うことが出来る。

【0203】

溶媒を用いない場合には、反応基質を溶融して反応を行ってもよく、また気相中で基質を反応させてもよい。

【0204】

反応温度は、通常-30~300℃、好ましくは0~200℃、より好ましくは20~100℃である。

【0205】

反応時間は、通常0.1~200時間、好ましくは0.2~24時間、より好ましくは1~12時間である。

【0206】

反応圧力は、通常常圧~100MPa、好ましくは常圧~10MPa、より好ましくは常圧~1MPaである。

【0207】

尚、上記以外の反応条件や後処理方法は、自体公知の水素添加反応に準じて行えばよい。

【0208】

オレフィンとしてベンザルアセトン为例にとり、本発明の触媒組成物を触媒として用いた場合の上記水素添加反応を下記式に示す。

【0209】

【化57】



【0210】

オレフィン等の水素添加反応では、従来、反応に使用する触媒が反応溶媒溶けない不均一系触媒として、0価の金属触媒である、例えば白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ラネーニッケル等が用いられており、白金はPtO₂として、その他の金属は例えば活性炭、アルミナ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機不活性担体に保持された状態で使用されていた。中でも活性炭に固定化したパラジウム（パラジウム炭素）は、水素を用いた炭素-炭素二重結合の還元（水素添加）に最も頻繁に使用されている触媒である。

【0211】

しかしながら、活性炭上に固定化されたパラジウムは、その使用中に固定化されている金属が流出するという問題があり、繰り返しの使用が出来ないという問題を有していた。

【0212】

上記した如き本発明の触媒組成物は、従来使用されてきたパラジウム炭素と同等以上の活性であり、取り扱いが容易で多数回繰り返し使用出来、且つ多数回の使用してもその活性が低下することはなく、金属の流出も殆どないことから、上記の様なオレフィン等の水素添加反応の触媒として極めて有用である。

【0213】

尚、本発明の触媒組成物は、オレフィン等の水素添加反応用の触媒以外にも、カルボニル基、ハロゲン、ニトロ基、ニトリル基等の還元にも有用である。

【0214】

また、本発明の触媒組成物は、所謂アリル位置換反応の触媒としても有用である。

【0215】

本発明の触媒組成物の存在下、アリル炭酸エステルと炭素求核剤とを適当な溶

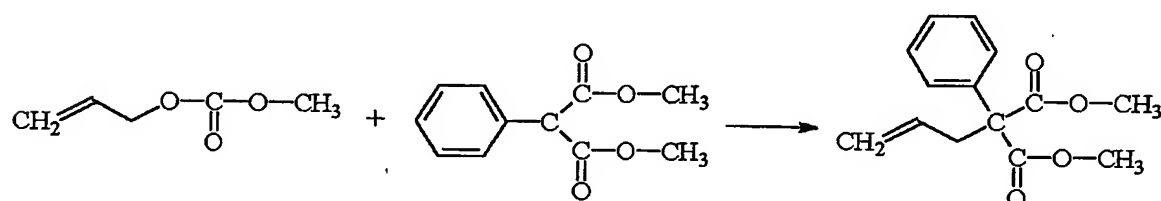
媒に溶解し、そこに適当な配位子（例えばトリフェニルホスフィン等）を加え、攪拌反応させることにより、アリル炭酸エステルの炭酸エステルの部分に炭素求核剤が置換した化合物が得られる。

【0216】

アリル炭酸エステルとして炭酸アリルメチルを用い、炭素求核剤としてフェニルマロン酸ジエチルを用いた場合のアリル位置換反応を下記式に示す。

【0217】

【化58】



【0218】

上記した如きアリル位置換反応に於いて使用する本発明の触媒組成物としては、エステル結合を有さない架橋型有機高分子化合物から成るものであることが好ましい。

【0219】

本発明のアリル位置換反応に於ける反応基質のうち、アリル炭酸エステルとしては、例えばアリル炭酸メチル、アリル炭酸エチル、アリル炭酸プロピル、アリル炭酸フェニル等が挙げられる。

【0220】

炭素求核剤としては、例えば塩化メチレン、マロン酸エステル、シアノ酢酸エステル、活性炭素等の電子密度の小さい化合物が挙げられる。

【0221】

反応時に添加する配位子としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリ*n*-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン等の有機ホスフィン配位子が挙げられ、中でもトリフェニルホスフィンが好ましい。

【0222】

反応溶媒としては、通常この分野で用いられる物であれば特に限定されること

なく使用可能である。

【0223】

反応温度は、通常 $-78\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

【0224】

反応時間は、通常0.1～200時間、好ましくは0.2～24時間、より好ましくは1～12時間である。

【0225】

また、架橋型有機高分子化合物が、例えばスチレンモノマー単位等の芳香環を有するものである本発明の触媒組成物を触媒とし、上記した如き炭素求核剤の代わりに、例えばフェノール基、更にニトロ基、シアノ基等の電子吸引基を有するフェノール等の酸素求核剤を用いても、炭素求核剤と同様に高収率にて反応が進行する。

【0226】

従来、電子吸引基を有するフェノール等の酸素求核剤を使用した場合には、炭素求核剤を用いた上記アリル位置換反応に比べ著しく反応性が低下することが知られていることから、上記した如き本発明の触媒組成物に於いては、その担体部分である架橋型有機高分子化合物に存在するスチレンモノマー単位の芳香環より、担持されている金属触媒が電子を供与されて、触媒自体の活性が向上したものと推定される。

【0227】

更にまた、本発明の触媒組成物は、アルコールの酸化触媒としても有用である。

【0228】

例えば、二級アルコールやアリル型アルコールの酸化では、先ず、それらアルコールを炭酸アリルと反応させて炭酸アリルエステルとし、該エステルを適当な溶媒中、本発明の触媒組成物の存在下で反応させることにより β 脱離が起こって、ケトン体が生成し、結果的に二級アルコールやアリル型アルコールが酸化されたこととなる。

【0229】

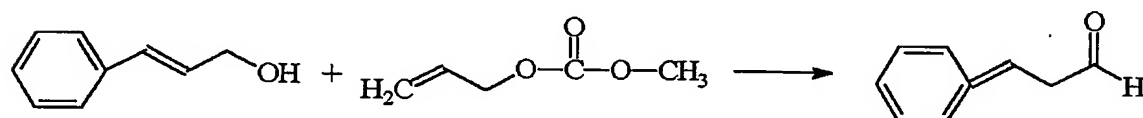
上記した如きアルコールの酸化反応に於いて、アリル型アルコールとしては、例えば、アリルアルコール、クロチルアルコール、シナミルアルコール等が挙げられる。

【0230】

また、本発明の触媒組成物を触媒として使用して、例えばシナミルアルコール等の一級アルコールを下記式のようにOne-Pot反応で酸化することが出来る。

【0231】

【化59】



【0232】

既に述べたように、炭酸アリルエステルを用いた反応では、反応系中にトリフェニルホスフィンが存在すると、アリル位置換反応が進行し、酸化反応は進行しない。上記した如きシナミルアルコールの酸化反応では本発明の触媒組成物を用いてもアリル位置換反応は全く起こらず、目的とするアルコールの酸化が進行していることから、本発明の触媒組成物はホスフィン配位子に配位された金属触媒を原料として製造されているものの、本発明の触媒組成物中にはホスフィン配位子が全く含まれていないことが確認できる。

【0233】

以上述べた如く、架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを、これらを溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を縮合反応させる架橋反応に付することにより得られる、パラジウム触媒が架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された本発明の触媒組成物は、自然発火等の心配をすることなく、安全且つ容易に取り扱うことができ、種々の化学反応の触媒としても極めて有用であり、また、繰り返しの使用によってもその活性が低下せず、金属触媒が担体である高分子化合物から漏れることがないという効果を奏する。従来、本発明の触媒組成物のようなヘテ

ロージニアス型触媒は一般に活性が低下すると言われていたが、本発明の触媒組成物ではむしろ従来のものよりも高い触媒活性を示すという意外な効果をも奏する。

【0234】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何等限定されるものではない。

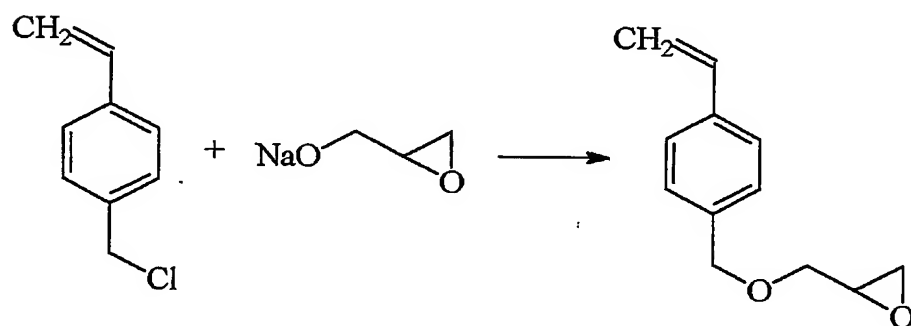
【0235】

【実施例】

参考例 1. グリシジル化合物の合成

【0236】

【化60】



【0237】

水素化ナトリウム（純度60%）4.00 gを石油エーテルで洗浄した後、減圧乾燥し、そこにジメチルホルムアミド200 mLを加え、氷浴にて冷却した。次いで、グリシドール6.6 mLを攪拌しながら系中に加え、反応液を室温下にて1時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液に4-ビニルベンジルクロリド7 mL及びヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム1.84 gを加え、更に5時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液を氷冷し、ジエチルエーテルで希釈した後、これに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた。溶液の有機層を分離した後、水層をジエチルエーテルで抽出し、分離した有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、これを濾過し、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル6.86 gを得た（収率73%）。得られた4

-ビニルベンジルグリシジルエーテルを¹H NMR及び¹³C NMRにより測定した結果を以下に示す。

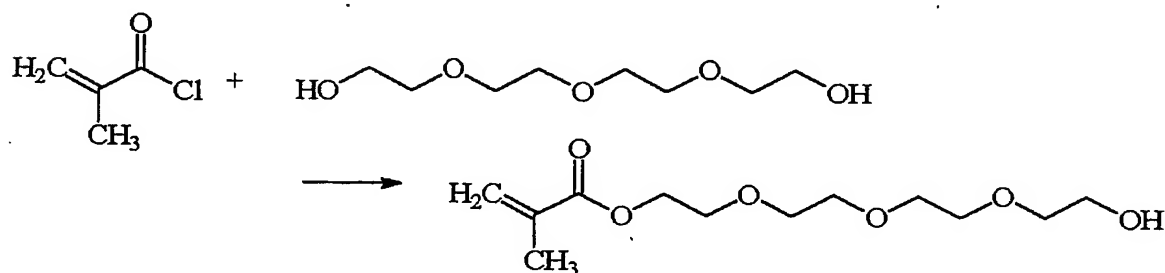
¹H NMR (CDCl₃) δ = 2.60 (d, 1H, J = 2.5, 5.1 Hz), 2.57 (d, 1H, J = 4.2, 5.1 Hz), 3.17 (dddd, 1H, J = 2.7, 2.9, 5.1, 5.7 Hz), 3.41 (dd, 1H, J = 5.7, 11.3 Hz), 3.75 (dd, 1H, J = 2.9, 11.3 Hz), 4.56 (dd, 2H, J = 12.1, 22.8 Hz), 5.23 (d, 1H, J = 11.0 Hz), 5.74 (d, 1H, J = 17.6 Hz), 6.70 (dd, 1H, J = 11.0, 17.6 Hz), 7.30 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.38 (d, 1H, J = 8.3 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃) δ = 40.2, 50.7, 70.7, 72.9, 113.8, 126.2, 127.9, 136.4, 137.0, 137.4.

【 0 2 3 8 】

参考例 2. 酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの合成

【0 2 3 9】

【化 6 1】



【0 2 4 0】

塩化メチレン200mLにトリエチルアミン7.0mL及びテトラエチレングリコール9.71gを添加した後、0℃に冷却し、そこにメタクリロイルクロリド4.9mLを加えた。反応混合物を室温下で12時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去し、残渣にジエチルエーテルを加え、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液を再び減圧濃縮し、残渣に塩化メチレンを加え、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶液を乾燥後、これを濾過し、減圧濃縮して生成物10.3gを得た（収率78%）。該生成物を¹H-NMRで測定したところ、テトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステルであることが確認された。

【0 2 4 1】

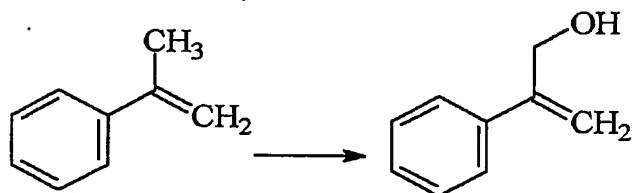
参考例 3. 酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの合成

【0242】

(1) 3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペンの合成

【0243】

【化62】



【0244】

過tert-ブチルアルコールの5~6mol/Lデカン溶液12.5mLを塩化メチレン50mLで希釈し、そこに二酸化セレン111mg及び酢酸90.1mgを加え、室温下で30分攪拌反応させた。次いで反応液に2-フェニルプロペン6.5mLを加えて72時間攪拌反応させた後、反応液を減圧濃縮し、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペン3.98gを得た(収率59%)。得られた3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペンを¹H NMR及び¹³C NMRにより測定した結果を以下に示す。

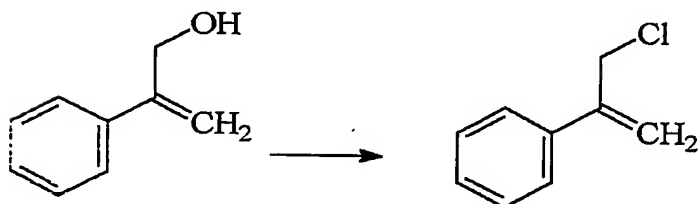
¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.27 (s, 1H), 4.55 (s, 2H), 5.36 (s, 1H), 5.48 (s, 1H), 7.28-7.40 (m, 3H), 7.42-7.50 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ = 65.0, 112.6, 126.0, 127.9, 128.5, 138.4, 147.2.

【0245】

(2) 3-クロロ-2-フェニルプロペンの合成

【0246】

【化63】



【0247】

得られた3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペン3.94 gにs-コリジン3.84 g及び塩化リチウム1.245 gを含有するジメチルホルムアミド溶液10 mLを加え、0℃に冷却した。得られた懸濁液にメタンスルホニルクロリド2.45 mLを滴下した。反応液を室温まで8時間かけて昇温した後、ジエチルエーテルで希釈し、水を加えて反応を停止させた。反応液の有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで二度抽出した後、分離した有機層を合わせ、これを水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、これを濾過、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、3-クロロ-2-フェニルプロペン3.53 gを得た(収率79%)。得られた3-クロロ-2-フェニルプロペンを¹H NMR及び¹³C NMRにより測定した結果を以下に示す。

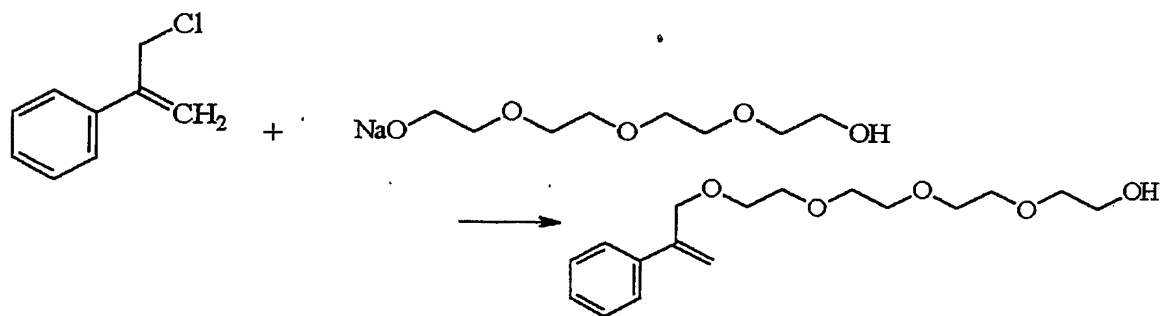
¹H NMR (CDCl₃) d = 4.50 (s, 2H), 5.49 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 7.30-7.60 (m, 5H); ¹³C NMR (CDCl₃) d = 46.5., 116.7, 126.1, 128.2, 128.5, 137.6, 143.9.

【0248】

(3) テトラエチレングリコール モノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテルの合成

【0249】

【化64】



【0250】

水素化ナトリウム(純度60%) 1.82 gを石油エーテルにて洗浄した後、減圧乾燥を行い、そこにテトラヒドロフラン70 mLを加え、氷浴にて冷却した。次いで、テトラヒドロフラン10 mLにテトラエチレングリコール8.81 gを溶解した溶液

を攪拌しながら系中に加えた。反応溶液を室温下にて1時間攪拌反応させた後、上で得た3-クロロ-2-フェニルプロペン3.46 gをテトラヒドロフラン10 mLに溶解した溶液を加え、更に12時間攪拌させた。反応終了後、反応液を氷冷し、ジエチルエーテルで希釈した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた。反応液の有機層を分離した後、水層をジエチルエーテルで抽出し、これを分離した有機層に加え、得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、これを濾過し、次いで減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、テトラエチレングリコール モノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテル4.52 gを得た(収率64%)。得られたテトラエチレングリコール モノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテルを ^1H NMR及び ^{13}C NMRにより測定した結果を以下に示す。

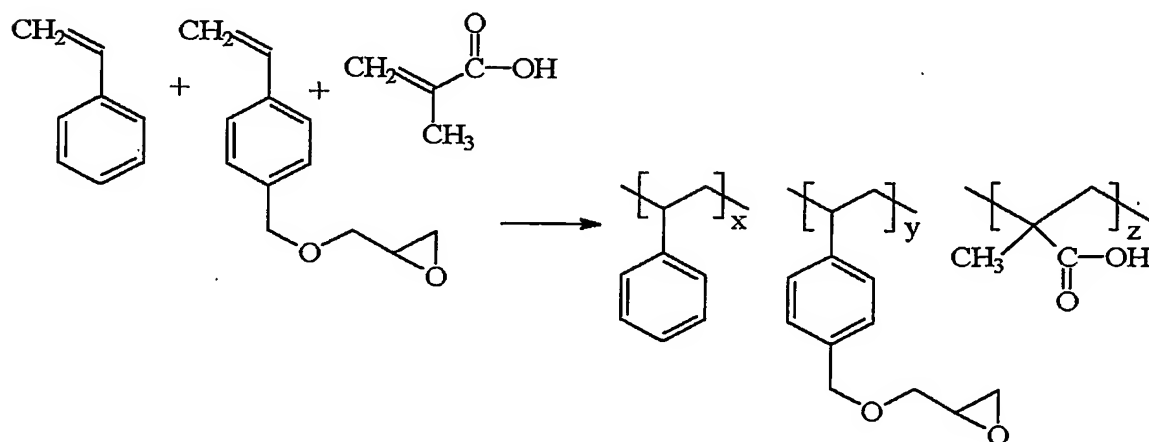
^1H NMR (CDCl_3) δ = 2.72 (s, 1H), 3.58-3.74 (m, 16H), 4.42 (s, 2H), 5.34 (d, 1H, J = 1.2 Hz), 5.53 (d, 1H, J = 0.5 Hz), 7.25-7.36 (m, 3H), 7.44-7.52 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ = 61.7, 69.2, 70.3, 70.53, 70.58, 72.4, 73.1, 114.4, 126.1, 127.7, 128.3, 138.7, 144.0.

【0251】

参考例4. 直鎖型高分子化合物の合成-1

【0252】

【化65】



【0253】

トルエン50 mLにスチレン37.4 g、参考例1で得られた4-ビニルベンジ

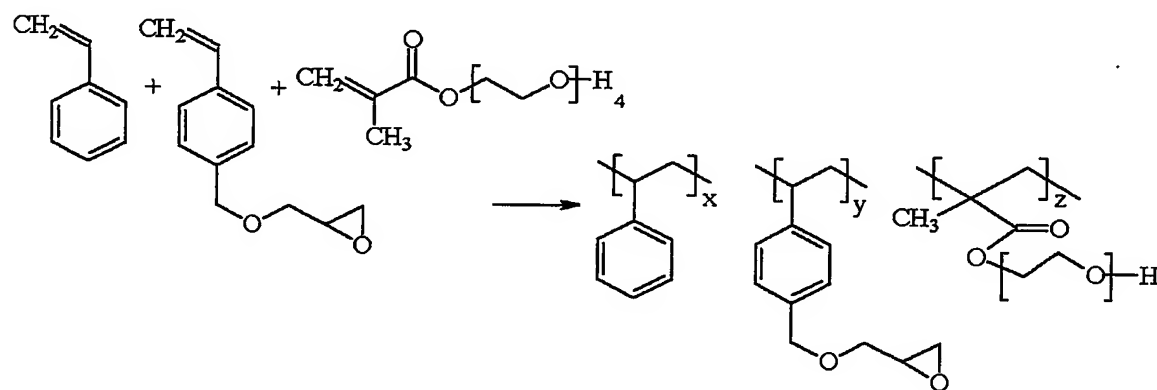
ルグリシジルエーテル 3. 8 g、メタクリル酸 1. 7 g 及び 2,2'-アゾビス(2,4-メチルバレロニトリル) 1 g を加え、70~80℃で 8 時間加熱還流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、これを氷冷したヘキサン 500 mL 中へ滴下し、ポリマーを固化させた。固化させたポリマーを濾取し、これを THF 50 mL に溶解しヘキサン 500 mL を注入して再沈殿した。この操作を繰り返し減圧乾燥してポリマー 11. 8 g を得た (収率 65%)。¹H NMR の測定により、得られたポリマー (スチレン/4-ビニルベンジルグリシジルエーテル/メタクリル酸) の各モノマー単位の比 (X:Y:Z) = 61:28:11 であった。得られたポリマーの重量平均分子量 MW=19,504 であった。

【0254】

参考例 5. 直鎖型高分子化合物の合成-2

【0255】

【化 66】



【0256】

クロロホルム 100 mL にスチレン 23. 3 g、参考例 1 で得られた 4-ビニルベンジルグリシジルエーテル 5. 33 g、参考例 2 で得られたテトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステル 7. 74 g 及び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 328. 4 mg を加え、80℃で 48 時間加熱還流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、これを氷冷したメタノール 500 mL 中へ滴下し、ポリマーを固化させた。固化させたポリマーを濾取し、メタノールにて洗浄後、減圧乾燥してポリマー 23. 03 g を得た (収率 65%)。¹H NMR の測定により、得られたポリマー (スチレン/4-ビニルベンジルグリシジルエーテル/テトラ

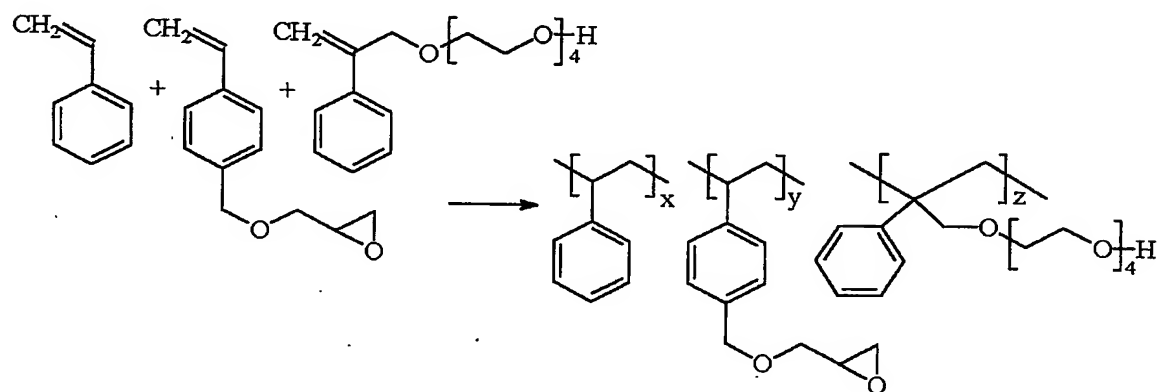
エチレングリコールモノメタクリロイルエステル) の各モノマー単位の比 (X:Y:Z) = 82:10:8であった。得られたポリマーの重量平均分子量 M_w は22087、数平均分子量 M_n は 12,473であり、 M_w / M_n は1.771であった。

【0257】

参考例 6. 直鎖型高分子化合物の合成-3

【0258】

【化67】



【0259】

クロロホルム100 mLにスチレン23.3 g、参考例1で得られた4-ビニルベンジルグリシジルエーテル5.33 g、参考例3で得られたテトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテル9.08 g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル328.4 mgを加え、80℃で48時間加熱還流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、これを氷冷したメタノール500 mL中へ滴下し、ポリマーを固化させた。固化させたポリマーを濾取し、メタノールにて洗浄後、減圧乾燥してポリマー23.0 gを得た(収率68%)。1H NMRの測定により、得られたポリマーの比は(スチレン/4-ビニルベンジルグリシジルエーテル/テトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテル)の各モノマー単位の比(x:y:z)=90:4:6であった。また、得られたポリマーの重量平均分子量 M_w は69985、数平均分子量 M_n は12098であり、 M_w / M_n は5.785であった。

【0260】

実施例 1. 本発明の触媒組成物の合成 (MSVポリマー担持)

テトラヒドロフラン20mLに参考例4で得られた直鎖型高分子化合物1.0gを溶解し、そこにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム200mgを加え室温下で24時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液にその貧溶媒であるヘキサンを加え、ポリマーを固化させた後、12時間静置した。ヘキサン層をデカンテーションした後、ポリマーを減圧下にて乾燥した。得られたポリマーを粉碎した後、無溶媒条件下、120℃にて2時間攪拌し、ポリマーを室温まで冷却した後、そこにテトラヒドロフランを加えて攪拌し、その後テトラヒドロフランを用いて濾取及び洗浄を行い、減圧下乾燥して、本発明の触媒組成物750mgを得た。

濾液からはトリフェニルホスフィンが、使用したテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムに対応する全量分回収された。また、パラジウム金属の高分子担体への導入率は93%であり、本発明の触媒組成物1g中に含まれるパラジウム金属は0.215mmolであった。

尚、パラジウム金属の導入率は、濾液に存在するパラジウム金属を、蛍光X線分析装置を用いて定量し、反応に用いた金属量との比較により決定した(以下同じ。))。

【0261】

実施例2. 本発明の触媒組成物の合成

テトラヒドロフラン20 mLに参考例6で得られた直鎖型高分子化合物1.0 gを溶解し、そこにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム100 mgを加え、室温下で24時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液にその貧溶媒であるヘキサンを加え、ポリマーを固化させた後、12時間静置した。ヘキサン層をデカンテーションした後、ポリマーを減圧下にて乾燥した。得られたポリマーを粉碎した後、無溶媒条件下、120℃にて2時間攪拌し、ポリマーを室温まで冷却した後、そこにテトラヒドロフランを加えて攪拌し、その後テトラヒドロフランを用いて濾取及び洗浄を行い、減圧下乾燥して、本発明の触媒組成物790 mgを得た。濾液からはトリフェニルホスフィンが、使用したテトラキス(トリフェニルホスフィン)に対応する全量分回収された。また、パラジウム金属の高分子担体への導入率は97%であり、本発明の触媒組成物1g中に含まれるパラジウム金属は0.108mmolであった。

【0262】

実施例 3. 本発明の触媒組成物の合成

高分子担体として参考例 6 で得られた直鎖型高分子化合物の代わりに参考例 5 で得られた直鎖型高分子化合物を用いた以外は実施例 2 と同様にして本発明の触媒組成物 792mg を得た。濾液からはトリフェニルホスフィンが、使用したテトラキス(トリフェニルホスフィン)に対応する全量分回収された。また、パラジウム金属の高分子担体への導入率は 97% であり、本発明の触媒組成物 1g 中に含まれるパラジウム金属は 0.108mmol であった。

【0263】

実験例 1. オレフィンの水素添加反応-1

【0264】

【化 68】



【0265】

テトラヒドロフラン 5 mL に、実施例 1 で得られた本発明の触媒組成物 115mg (含まれるパラジウム金属の量: 0.025 mmol) 及びベンザルアセトン 73.0 mg を添加し、水素雰囲気下、室温で 1 時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液にヘキサンを加えて攪拌を行い、反応液が透明になったところで、使用した本発明の触媒組成物を濾過した。濾液を濃縮後、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより精製し、4-フェニル-2-ブタノン 50.3mg を得た (収率 68%)。尚、精製前の濾液を蛍光 X 線測定により測定したところ、本発明の触媒組成物からはパラジウムの流出が起きていないことが確認された。

また、濾取した本発明の触媒組成物は、テトラヒドロフランで洗浄した後、減圧乾燥して回収した。

得られた生成物は、¹H NMR 及び ¹³C NMR の測定により、4-フェニル-2-ブタノンであることが確認された。

【0266】

実験例 2. オレフィンの水素添加反応-2

テトラヒドロフラン 5 mL に、実施例 2 で得られた本発明の触媒組成物 231 mg (含まれるパラジウム金属の量: 0.025 mmol) 及びベンザルアセトン 73.0 mg を添加し、水素雰囲気下、室温で 1 時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液にヘキサンを加えて攪拌を行い、反応液が透明になったところで、使用した本発明の触媒組成物を濾過した。濾液を濃縮後、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより精製し、4-フェニル-2-ブタノン 60.0 mg を得た (収率 81%)。尚、精製前の濾液を蛍光 X 線測定により測定したところ、本発明の触媒組成物からはパラジウムの流出が起きていないことが確認された。

また、濾取した本発明の触媒組成物は、テトラヒドロフランで洗浄した後、減圧乾燥して回収した。

得られた生成物は、¹H NMR 及び ¹³C NMR の測定により 4-フェニル-2-ブタノンであることが確認された。

【0267】

回収された本発明の触媒組成物を、再び触媒として上記と同様の操作を 4 回繰り返した。触媒の使用回数と各反応に於いて得られた 4-フェニル-2-ブタノンの収率を表 1 に示す。

【0268】

実験例 3. オレフィンの水素添加反応-3

実施例 2 で得られた本発明の触媒組成物の代わりに実施例 3 で得られた本発明の触媒組成物を用いた以外は実験例 1 と同様にして反応を行った。得られた 4-フェニル-2-ブタノンの収率を表 1 に併せて示す。

【0269】

比較例 1. オレフィンの水素添加反応

本発明の触媒組成物の代わりにパラジウム炭素 (Pd5% 含有) を用いた以外は実験例 1 と同様にして反応を行った得られた 4-フェニル-2-ブタノンの収率を表 1 に併せて示す。

【0270】

【表 1】

	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回
実験例 1	81%	—	—	—	—
実験例 2	93%	80%	88%	82%	87%
実験例 3	85%	80%	87%	91%	90%
比較例 1	91%	—	—	—	—

【0271】

尚、表中の—は実施していないことを示す（以下の表についても同様。）。

【0272】

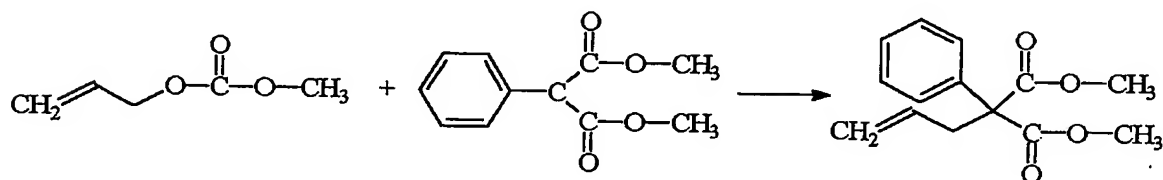
表 1 から明らかな如く、本発明の触媒組成物は、従来使用されていた触媒と同等の活性があり、また、多数回繰り返し使用してもその活性は殆ど低下しないことが判る。

【0273】

実施例 4. アリル位置換反応—1

【0274】

【化 6 9】



【0275】

実施例 1 で得られた本発明の触媒組成物 115mg（含まれるパラジウム金属の量：0.025mmol）及びトリフェニルホスフィン 26.3mg の存在下、テトラヒドロフラン 5 mL に炭酸アリルメチル 63.9mg 及びフェニルマロン酸ジメチル 104.1mg を加え、12 時間加熱乾留して反応させた。反応終了後、反応液にヘキサンを加えて攪拌を行い、溶液が透明になったところで本発明の触媒組成物を濾去した。濾液を濃縮し、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより精製し、アリルフェニルマロン

酸ジメチル67.1mgを得た(54%)。尚、精製前の濾液を蛍光X線測定により測定したところ、本発明の触媒組成物からはパラジウムの流出が起きていないことが確認された。

また、濾取した本発明の触媒組成物は、テトラヒドロフランで洗浄した後、減圧乾燥して回収した。

【0276】

回収された本発明の触媒組成物を再び触媒として用い、上記と同様の操作を2回繰り返した。触媒の使用回数と各反応に於いて得られたアリルフェニルマロン酸ジメチルの収率を表2に示す。

【0277】

実施例5. アリル位置換反応-2

実施例2で得られた本発明の触媒組成物231mg(含まれるパラジウム金属の量:0.025 mmol)及びトリフェニルホスフィン26.3mgの存在下、テトラヒドロフラン5mLに炭酸アリルメチル63.9mg及びフェニルマロン酸ジメチル104.1mgを加え、12時間加熱乾留して反応させた。反応終了後、反応液にヘキサンを加えて攪拌を行い、溶液が透明になったところで本発明の触媒組成物を濾去した。濾液を濃縮し、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより精製し、アリルフェニルマロン酸ジメチル109.3mgを得た(88%)。尚、精製前の濾液を蛍光X線測定により測定したところ、本発明の触媒組成物からはパラジウムの流出が起きていないことが確認された。

また、濾取した本発明の触媒組成物は、テトラヒドロフランで洗浄した後、減圧乾燥して回収した。

【0278】

回収された本発明の触媒組成物を再び触媒として用い、上記と同様の操作を4回繰り返した。使用された本発明の触媒組成物は、上記計5回の使用によってもパラジウムの流出は全く検出されなかった。

触媒の使用回数と核反応に於いて得られたアリルフェニルマロン酸ジメチルの収率を表2に併せて示す。

【0279】

実施例 6. アリル位置換反応-3

実施例 2 で得られた本発明の触媒組成物の代わりに実施例 3 で得られた本発明の触媒組成物を用いた以外は実施例 5 と同様にして反応を行った。触媒の使用回数と各反応に於いて得られたアリルフェニルマロン酸ジメチルの収率を表 2 に併せて示す。

【0280】

【表 2】

	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回
実施例 4	54%	82%	97%	—	—
実施例 5	Quant	85%	89%	95%	82%
実施例 6	95%	100%	94%	94%	71%

【0281】

表 2 から明らかな如く、本発明の触媒組成物は多数回の使用によっても殆どその活性は低下していない。また、実施例 5 から、本発明の触媒組成物は多数回繰り返し使用しても、高分子担体に担持されている金属が流出していないことが判る。

【0282】

実施例 7. アリル位置換反応-4

反応時間を 2 時間とした以外は実施例 6 と同様にしてアリル位置換反応を行った。また、使用した触媒を回収して 5 回同じ反応を繰り返した。触媒の使用回数と、各反応によって得られたアリルフェニルマロン酸ジメチルの収率を表 3 に示す。尚、全ての反応に於いて本発明の触媒組成物からの金属の流出は観測されなかった。

【0283】

【表 3】

	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回
実施例 7	88%	94%	98%	87%	98%

【0284】

実施例 7 から明らかな如く、実施例 3 で得られた本発明の触媒組成物は、反応時間を大幅に短縮しても良好な活性を示していることが分かる。

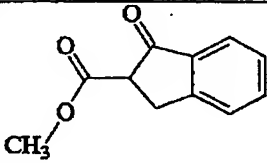
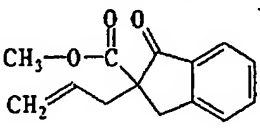
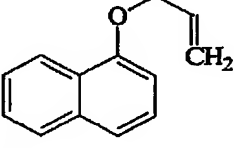
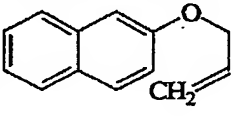
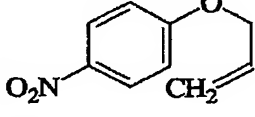
【0285】

実施例 8～12. アリル位置換反応

下記表 4 に記載したアリル炭酸エステルを 0.55mmol 及び表 4 に記載した求核剤を 0.50mmol 使用した以外は実施例 7 と同様にしてアリル位置換反応を行った。各反応に於いて得られた化合物とその収率を表 4 に併せて示す。

【0286】

【表 4】

	アリル炭酸エステル (使用量)	求核剤 (使用量)	生成物 (収量)	収率
実施例 8	2-メチル炭酸アリルエチル (79.3mg)	フェニルマロン酸ジメチル (104.1mg)	2-メチルアリルフェニルマロン酸ジメチル (123.3mg)	94%
実施例 9	炭酸アリルメチル (63.9mg)	 (95.1mg)	 (108.2mg)	94%
実施例 10	炭酸アリルメチル (63.9mg)	1-ナフトール (72.1mg)	 (92.1mg)	Quant
実施例 11	炭酸アリルメチル (63.9mg)	2-ナフトール (72.1mg)	 (88.4mg)	96%
実施例 12	炭酸アリルメチル (63.9mg)	p-ニトロフェノール (69.6mg)	 (89.6mg)	100%

一般に、ニトロ基等の電子吸引基を有するフェノール等の酸素求核剤を用いた場合にはアリル位置換反応の反応性が著しく低下することが知られているが、表

4の実施例12から明らかな如く、本発明の触媒組成物を用いれば、電子吸引基を有する酸素求核剤を用いた場合でも、極めて効率的に反応が進行することが判る。このことから、本発明の触媒組成物は従来の触媒に比べその触媒活性が高いことが判る。

【0287】

実施例13. アルコールの酸化反応

アセトニトリル5 mLに実施例3で得られた本発明の触媒組成物 0.025 mmol、シンナミルアルコール67.1 mg及び炭酸アリルメチル63.9 mgを加え、80℃で2時間攪拌反応させた。反応終了後、本発明の触媒組成物を濾去し、濾液を濃縮した後、シリカゲル薄層クロマトグラフィーによって精製し、シンナムアルデヒド45.4 mgを得た(収率69%)。尚、精製前の濾液を蛍光X線測定により測定したところ、本発明の触媒組成物からはパラジウムの流出は観測されなかった。

また、濾取した本発明の触媒組成物は、テトラヒドロフランで洗浄した後、減圧乾燥して回収した。

【0288】

実施例13より明らかな如く、本発明の触媒組成物を使用することにより、アリル位置換反応を起こすことなくシンナミルアルコールが酸化されることから、反応系にはホスフィン配位子が存在していないことが判る。即ち、本発明の触媒組成物にはその合成時に使用したトリフェニルホスフィン配位子が全く含まれていないことが判る。

【0289】

【発明の効果】

以上述べた如く、架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、配位子により配位された0価の金属触媒とを、これらを溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を縮合反応させる架橋反応に付すことにより、0価の金属触媒が架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物を得ることができる。更に、このようにして得られた触媒組成物は、自然発火等の心配をすることなく、安全且つ容易に取り扱うことができ、種々の化学反応の触媒としても極めて有用であり、また、繰り返しの使用に

よってもその活性が低下せず、金属触媒が担体である高分子化合物から漏れることがない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によってもその活性の低下が少なく、且つ取り扱いが容易である、架橋型有機高分子化合物にパラジウム触媒が物理的に担持された触媒組成物を提供

【解決手段】 架橋型有機高分子化合物とパラジウム触媒とからなり、該触媒が当該架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物、その製造方法並びにこれを用いたアリル位置換反応方法及びアルコールの酸化反応方法

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-267798
受付番号	50201374940
書類名	特許願
担当官	伊藤 雅美 2132
作成日	平成14年12月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月13日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000252300
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
【氏名又は名称】	和光純薬工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団

次頁無

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成14年10月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-267798

【補正をする者】

【識別番号】 000252300

【氏名又は名称】 和光純薬工業株式会社

【代表者】 池添 太

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区猿樂町 1-6-6-702

【氏名】 小林 修

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 4-5-13 和光純薬工業株式会社東京支店

【氏名】 佐野 淳典

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業株式会社
化成品研究所

【氏名】 大野 桂二

【その他】 発明者の変更（追加）の理由は、本来小林修と共に発明者として記載すべきであった佐野淳典及び大野桂二を、事務的なミスにより平成14年9月13日付で提出した本件特許願に記載し忘れたためです。

【プルーフの要否】 要

特願 2002-267798

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000252300]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

氏 名

和光純薬工業株式会社

特願 2002-267798

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団